

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Física I



**TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA DE FLUIDOS
MOLECULARES Y SUS INTERFASES**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

José M. García Palanco

Bajo la dirección del doctor

Luis González MacDowell

Madrid, 2013

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Física I



***TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA DE
FLUIDOS MOLECULARES Y SUS
INTERFASES***

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

José M. García Palanco

Madrid, 2013

TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA DE FLUIDOS MOLECULARES Y SUS INTERFASES

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

José M. García Palanco

Dirigida por:

Dr. Luis González MacDowell

Esta tesis ha sido realizada en el Departamento de *Química Física I* de la *Facultad de Ciencias Químicas (Universidad Complutense de Madrid)*. Quisiera agradecer sinceramente la buena disposición de este Departamento y del aporte de medios materiales que me ha proporcionado. Así mismo quiero agradecer a todos los miembros del mismo con los que he tenido oportunidad de contactar, su magnífica disposición, y sobre todo, lo que yo más valoro, el generoso intercambio de ideas y opiniones.



Quisiera igualmente agradecer a la *Universidad Politécnica de Madrid*, donde desempeñé mi labor docente, las facilidades que me ha proporcionado para realizar esta tesis, entre las cuales destaco la contratación de un profesor de apoyo para reducir temporalmente mi docencia.

Madrid, 2013

Agradecimientos

Este primer epígrafe de la tesis, paradójicamente siempre lo escribimos en el último momento. En mi caso, al menos, ha sido así. Tal vez se siente un mayor vértigo ante un papel en blanco para expresar sentimientos que para explicar un concepto científico, aunque inevitablemente estos también llevan emociones.

Empezaré por reconocer que la tesis me ha proporcionado muchas satisfacciones personales y cómo esta no podría haberse llevado a cabo sin su director, lo primero de todo es expresar uno de los agradecimientos que me resulta más grato realizar. Gracias sinceras al doctor Luis González MacDowell, por haberme dado la oportunidad de hacer esta tesis y por haberla encaminado con tan buenas dosis de generosidad y de esfuerzo intelectual. También por haberme introducido en campos inicialmente insospechados y por haberme respondido a tantas preguntas que tenía guardadas. Aun así, la verdadera dedicatoria la haré unas líneas más abajo, esta vez no al maestro, sino a Luis.

Quisiera también agradecer a todos los miembros del Departamento de Química Física que hace ya tiempo, demasiado a qué negarlo, me iniciaron en el estudio de la Termodinámica Estadística, y en especial a Ramón González Rubio. Supongo que él ya no lo recordará, pero un día, un joven estudiante le hizo una pregunta a un también joven profesor, acerca del origen de las fuerzas intermoleculares. Aquella pregunta tuvo una respuesta extensa y acabó siendo una tesina, a través de la cual descubrí el fascinante mundo de la Termodinámica Estadística. Parece que aun hoy, sigo sin encontrar todas las respuestas que busco, y de nuevo vuelves a estar aquí. Gracias Ramón.

Es también imprescindible agradecer muchas cosas a mis compañeros de la *E.I. Aeronáutica y del Espacio (UPM)*, en especial a los más cercanos, Marta, Rosa y Teresa. De ellas siempre aprendo, por lo que dicen, e incluso por lo que callan cuando las cosas vienen mal dadas. Son ya muchos años de labor docente compartida, de la que nos sentimos orgullosos, y de la que todavía nos tendremos que sentir, aun más, en el futuro.

Sin duda, es también el momento de agradecer el apoyo institucional de la Universidad Politécnica de Madrid, y de la Escuela de Ingeniería Aeronáutica y del Espacio, que han hecho menos dificultosa la realización de este estudio, y posiblemente han acortado su periodo de gestación. En especial debo agradecerse a Juan José Ramírez Montoro, que ha sido mi sustituto y colaborador en la docencia durante algo más de un año. Gracias Juanjo. En esta época de penuria y destrucción descarada de las estructuras públicas, que la universidad siga invirtiendo en formación y nuevas oportunidades, es sin duda admirable.

Y de nuevo hablaré de Luis. Si algo puedo decir como resumen de estos tres años de trabajo, es que he disfrutado y he aprendido. Aun más de lo que sospechaba inicialmente. Es estupendo haber encontrado a alguien con el que poder hablar de física y de matemáticas, sin tener que pedirle perdón por mencionar una transformada de Mellin o una función de correlación inhomogénea, algo que hasta ahora no me había resultado tan frecuente. Además, he conocido a muy pocas personas que supieran contestar a tantas preguntas como yo soy capaz de formular, y para las que siempre, y creo que es literal, hubo alguna respuesta válida. No puede decir esto de mucha gente. Además hemos hablado y hemos escuchado muchas horas, sin prisas e incluso fuera del contexto habitual. ¿Qué puedo decir?, una vez más, gracias Luis.

Un siguiente agradecimiento, y también muy sincero, para alguien que no me conoce (ni posiblemente lo hará). Si cuando era estudiante me hubiesen preguntado cómo sería el trabajo con ordenadores algunas décadas después, ni en mis sueños más delirantes hubiera acertado a describir lo que he visto. La mayor parte de los cálculos de este estudio, se han realizado utilizando el software *Mathematica* y sin él, este estudio muy posiblemente habría tenido que ser recortado o reformulado. Sus posibilidades de cálculo analítico y numérico no han dejado todavía de asómbrame. Gracias Mr. Wolfram.

¿Se puede agradecer también a un lugar? Si es posible, yo quiero hacerlo. Hay una pequeña aldea a los pies del monte Sueve, que los romanos llamaron *Confinum*. Aquí vi con más claridad algunas de las cosas que parecían muy, muy oscuras. La física puede llegar a ser magia cuando es revelada en un lugar así.

Todavía hay algunas personas, muy pocas, que no figuran explícitamente en esta relación. Ya saben de palabra todo lo que quería decirles, y también saben que para mí, el ámbito *público* no es el que más me gusta recorrer. Tú eres especial, Paloma, y al menos tu nombre sí debe estar aquí.

Índice general

	<u>página</u>
Resumen de la tesis	1
Abstract of the thesis	5
Capítulo 1: INTRODUCCIÓN	9
1.1 Introducción	11
1.2 Caracterización del potencial intermolecular	12
1.3 Potencial de Kihara con núcleo esférico	16
1.4 Motivación de esta tesis	19
Capítulo 2: ESTUDIO DE SIMULACIÓN POR MONTE CARLO DE FLUIDOS CON POTENCIAL DE KIHARA ESFÉRICO	25
2.1 Introducción	27
2.2 Fundamentos teóricos de la simulación de Monte Carlo en fase única	29
2.2.1 Integración de Monte Carlo: muestreo bruto	29
2.2.2 Integración de Monte Carlo: método de muestreo significativo	32
2.2.3 Método de Metropolis en el Colectivo Canónico	33
2.2.4 Generalización del método de Metrópolis a otros colectivos	36
2.3 Implementación práctica de la simulación de Monte Carlo	39
2.3.1 Dinámica clásica de un sistema de N partículas	39
2.3.2 Promedios de variables mecánicas: energía interna configuracional y presión	42
2.4 Correcciones de largo alcance	43
2.4.1 Potenciales truncados	43
2.4.2 Correcciones homogéneas de largo alcance para potenciales truncados	47
- Potencial de Lennard-Jones	48
- Potencial de Kihara	49
2.4.3 Correcciones inhomogéneas de largo alcance para potenciales truncados	52
- Discretización de la caja de simulación	53
- Distribución superficial continua, uniforme e ilimitada	55
- Correcciones de largo alcance inhomogéneas para la energía de interacción	60
2.5 Determinación de la tensión superficial mediante muestreo de Monte Carlo	63
2.5.1 Concepto de tensión superficial	63
2.5.2 Termodinámica de sistemas con interfase	64
2.5.3 Algoritmos de muestreo de Monte Carlo para determinar la tensión superficial	68
2.5.4 Implementación práctica del método de cálculo de la tensión superficial	71
2.6 Simulación por Monte Carlo de un fluido con potencial de Kihara esférico	75
2.6.1 Alcance de este estudio de simulación	75

	<u>página</u>
2.6.2 Descripción del proceso y de las condiciones de simulación	77
- Simulaciones en condiciones de fase fluida única	77
- Simulaciones del equilibrio líquido-vapor	78
2.7 Resumen y conclusiones del Capítulo 2	81
Capítulo 3: ECUACIÓN DE ESTADO PERTURBATIVA PARA SISTEMAS CON POTENCIAL DE KIHARA ESFÉRICO	83
3.1 Introducción	85
3.1.1 Modelos clásicos de teorías de perturbaciones	88
3.1.2 Modelo de perturbaciones <i>MSA</i>	94
3.2 Ecuación de estado perturbativa para el sistema Lennard-Jones	97
3.3 Ecuación de estado para sistemas con potencial de Kihara esférico	104
3.3.1 Mapeado del potencial de Kihara con un potencial de Yukawa	106
3.3.2 Ecuación de estado para el sistema de Kihara	110
3.3.3 Extensión de la ecuación de estado a otros modelos de potencial	111
3.4 Análisis de los datos de simulación	114
3.5.1 Análisis de isothermas	116
3.5.2 Análisis de isocoras	117
3.5.3 Análisis de desviaciones	119
3.5.4 Región de coexistencia líquido-vapor y determinación de las coordenadas críticas	128
3.5.5 Estudio del Kihara con altos valores del núcleo interno repulsivo	141
3.5 Resumen y conclusiones del Capítulo 3	146
Capítulo 4: ECUACIONES DE ESTADO PARA FLUIDOS REALES SIMPLES	147
4.1 Introducción al problema de las ecuaciones de estado para fluidos reales	149
4.2 Conjuntos de datos experimentales para realizar análisis comparativos	151
4.3 Estimadores del comportamiento predictivo de las <i>eos</i>	153
4.4 Proceso de ajuste de los datos experimentales	155
4.5 Ecuaciones de estado analíticas para fluidos reales	162
4.5.1 <i>eos</i> cúbicas de tipo van der Waals	162
4.5.2 <i>eos</i> perturbativas	168
- Ecuación de Gubbins y Twu	169
- Ecuación de Miyano y Masuoka	174
4.5.3 Teorías van der Waals generalizadas	177
- Ecuación <i>BACK</i>	182
- Teoría de cadenas perturbadas	184

	<u>página</u>
4.6 Predicción teórica del diagrama de fases de sustancias reales con ecuaciones de estado	187
4.6.1 Análisis del comportamiento predictivo de las ecuaciones de estado	187
4.6.2 Influencia de las correcciones de carácter anisotrópico	201
4.6.3 Perspectivas para el desarrollo de nuevas ecuaciones de estado aplicables a fluidos moleculares	210
4.7 Resumen y conclusiones del Capítulo 4	213
 Capítulo 5: ECUACIONES DE ESTADO PARA CADENAS MOLECULARES	 215
5.1 Teoría Estadística de Fluidos Asociados	217
5.1.1 Fundamentos teóricos de la Teoría de Perturbaciones Termodinámica	217
5.1.2 Aproximaciones inherentes a los modelos <i>TPT</i>	219
5.2 Formulación fenomenológica de una <i>eos SAFT</i>	220
5.2.1 Potencial de fuerza media	220
5.2.2 Desarrollo del ciclo termodinámico de construcción de una <i>eos SAFT</i>	222
5.2.3 Expresión general de los términos <i>SAFT</i>	226
5.3 Descripción de algunos modelos particulares de <i>eos SAFT</i>	231
5.3.1 Ecuación de estado <i>SAFT-SW</i>	234
5.3.2 Ecuación de estado <i>VR-SAFT</i> para <i>SW</i>	234
5.3.3 Ecuaciones de estado <i>SAFT</i> para <i>LJ</i>	236
5.3.4 Ecuación de estado <i>SAFT</i> de Chen y Mi	239
5.3.5 Ecuación de estado <i>SAFT</i> de Sadowski	241
5.3.6 Ecuación de estado <i>PC-SAFT</i>	242
5.3.7 Ecuaciones de estado <i>SAFT</i> para los potenciales de Kihara y de Mie	245
5.4 Aplicación de ecuaciones de estado <i>SAFT</i> al estudio de fluidos moleculares simples	245
5.5 Predicción del diagrama de fases fluidas de n-alcanos con <i>eos SAFT</i>	251
5.6 Un nuevo modelo de <i>eos SAFT</i> para n-alcanos	259
5.6.1 Modelización meso-escala de n-alcanos	259
5.6.2 Correlaciones efectivas de los parámetros en la serie homóloga	260
5.6.3 Resultados del modelo meso-escala para n-alcanos	266
5.6.4 Aplicación del modelo meso-escala para la predicción de las coordenadas críticas de n-alcanos	271
5.6.5 Estudio de la coexistencia líquido-vapor de n-alcanos	275
5.7 Resumen y conclusiones del Capítulo 5	277
 Capítulo 6: TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA DE SISTEMAS INHOMOGÉNEOS Y DE SUS INTERFASES	 279
6.1 Sistemas inhomogéneos e interfases	281

	<u>página</u>
6.2 Termodinámica Estadística de sistemas inhomogéneos	283
6.2.1 Gran potencial de un sistema inhomogéneo	285
6.2.2 Aproximaciones para la funcional de la densidad de energía libre	287
6.2.3 Desarrollo del modelo de gradiente cuadrado	290
- Descripción de la interfase líquido-vapor	292
6.3 Nuevo modelo de densidad funcional con referencia local a la densidad	298
6.3.1 Condición extremal del gran potencial	298
6.3.2 Desarrollo en serie local de las funciones de correlación	299
6.3.3 Ecuación diferencial para el modelo <i>LRDA</i>	305
6.3.4 Soluciones unidimensionales a la ecuación diferencial para el perfil de densidad de un equilibrio líquido-vapor	308
6.3.5 Soluciones tridimensionales a la ecuación diferencial para el perfil de densidad de un equilibrio líquido-vapor	313
- Perfil de densidad para una gota esférica	316
- Perfil de densidad para una burbuja esférica	321
6.4 Tensión superficial en sistemas con interfase plana	322
6.4.1 Tensión superficial con el modelo de Gradiente Cuadrado	323
6.4.2 Relación directa entre tensión superficial y densidad de energía libre	325
6.4.3 Cálculo de la tensión superficial con el modelo <i>LRDA</i>	327
6.5 Ondas capilares en interfases planas	329
6.5.1 Naturaleza de las ondas capilares	329
6.5.2 Convolución analítica del perfil de densidad	333
6.6 Análisis teórico de fenómenos interfaciales en dominios planos	339
6.6.1 Perfiles de densidad en interfases planas para sistemas de Kihara	345
6.6.2 Tensión superficial en interfases planas para sistemas de Kihara	349
6.7 Resumen y conclusiones del Capítulo 6	354
Apéndice A: TEORÍA DE PERTURBACIONES <i>MSA</i>	358
A.1 Definición del potencial de Yukawa	358
A.2 Aproximaciones <i>MSA</i> para la función de correlación directa	361
A.3 Desarrollos perturbativos para las funciones de correlación par	363
A.4 Expresiones aproximadas para la <i>RDF</i> de un potencial de Yukawa	366
A.4.1 Desarrollo en serie de la función de distribución radial	366
A.4.2 Aproximación <i>SEXP</i> y valor de contacto	367
A.5 Desarrollo perturbativo de la energía libre para potenciales Yukawa	368
A.5.1 <i>eos</i> de perturbaciones basada en la solución analítica <i>MSA</i>	371
A.5.2 Particularización de la <i>eos</i> a potenciales de Yukawa	372
A.6 Ecuación de estado para un potencial de Yukawa de doble cola	374
A.6.1 Cálculo de las integrales de perturbación	375

	<u>página</u>
A.7 Ecuación de estado para el potencial de Lennard-Jones	379
A.7.1 Mapeado del potencial de LJ con el potencial de Yukawa	379
A.7.2 Cálculo de las integrales de perturbación	381
 Apéndice B: CÁLCULO ANALÍTICO DE LA FUNCIÓN DE CORRELACIÓN DIRECTA A PARTIR DEL FORMALISMO DE TANG	 385
B.1 Soluciones analíticas para la función de correlación directa de un potencial de Yukawa con doble cola	385
B.1.1 Contribución repulsiva	386
B.1.2 Contribución atractiva	387
B.2 Integrales de momentos sobre la función de correlación	391
B.3 Función de correlación directa para el potencial de Kihara	394
 Apéndice C: CÁLCULO ANALÍTICO DEL SEGUNDO COEFICIENTE DEL VIRIAL DE ALGUNOS POTENCIALES BIRRECÍPROCOS	 399
C.1 Definición del segundo coeficiente del virial	399
C.2 Cálculo del segundo coeficiente del virial para el potencial de Mie	400
C.3 Cálculo del segundo coeficiente del virial para el potencial de Kihara esférico	403
 Apéndice D: FORMULACIÓN ANALÍTICA DE DIVERSAS ECUACIONES DE ESTADO PARA FLUIDOS REALES SIMPLES	 409
D.1 Ecuación de estado perturbativa para Lennard-Jones: correlación de Cotterman	409
D.2 Ecuación de estado de Chen y Kreglewski (<i>BACK</i>)	410
D.3 Ecuación de estado para Cadena Blanda Perturbada (<i>PSCT</i>)	412
D.4 Ecuación de estado de Gubbins y Twu para el potencial de Mie (<i>GT-1</i>)	413
D.5 Ecuación de estado de Gubbins y Twu (polares) (<i>GT-2</i>)	415
D.6 Ecuación de estado de Miyano y Masuoka (<i>WCA-MM</i>)	419
D.7 Ecuación de rango variable para pozo cuadrado (<i>VR-SW</i>)	421
 BIBLIOGRAFÍA	 425

Resumen de la tesis

Introducción

En esta tesis presentamos un estudio, fundamentalmente teórico, acerca de posibles formalismos para determinar la ecuación de estado, y a partir de ella, el diagrama de fases de un fluido de partículas con potencial de Kihara esférico. Se ha propuesto también un nuevo modelo de densidad funcional inhomogénea para caracterizar las propiedades de la interfase líquido-vapor de este fluido.

Tras haber consolidado las herramientas termoestadísticas que describen el modelo teórico de Kihara, plasmadas en una nueva ecuación de estado perturbativa de tipo *MSA* (*mean spherical approximation*), estos resultados se han aplicado a la predicción de las propiedades *PVT* de sustancias reales, tanto con estructura molecular simple, aunque no necesariamente esférica, así como de cadenas moleculares de *n*-alcanos, extendiendo de forma natural la ecuación de estado hacia este tipo de sistemas más complejos mediante el uso de la *teoría termodinámica de perturbaciones de Wertheim*⁽¹⁾.

Para desarrollar dicho estudio, mantenido en lo posible dentro de un plano estrictamente teórico, hemos recurrido al concurso de diversos formalismos teóricos, algunos de ellos de notable actualidad y sujetos a un interesante proceso de desarrollo, al que dentro del alcance de esta tesis, hemos tratado de contribuir. El resultado obtenido, que incluye una revisión del estado de la cuestión en el área de la termoestadística de fluidos simples, así como la argumentación sobre posibles innovaciones más ventajosas, requiere inevitablemente una descripción extensa.

Objetivos

El presente estudio, incluye al menos tres áreas naturales, perfectamente imbricadas, pero que por sí mismas ya constituyen objetivos de entidad propia. Tal como a continuación detallaremos, se han abordado conceptos como:

- Descripción completa de las fases fluidas y del equilibrio líquido-vapor de sistemas de partículas con potencial de tipo Kihara esférico, con recurso a herramientas teóricas y complementado con un amplio estudio de simulación por Monte Carlo.
- Estudio comparativo de diversos modelos de ecuaciones de estado para fluidos moleculares reales, incluidos todos aquellos ejemplos que a lo largo de varias décadas han demostrado su implantación en la comunidad científica, y la más reciente ecuación de estado desarrollada para el potencial de Kihara.
- Desarrollo de un nuevo modelo de densidad funcional para la energía libre, susceptible de proporcionar soluciones analíticas para la descripción de interfases líquido-vapor mediante el cálculo predictivo del perfil de densidad de equilibrio y de propiedades como la tensión superficial.

En toda la tesis, el potencial de Kihara esférico⁽²⁾, juega un papel central como nexo de unión entre los diversos objetivos que se pretenden cubrir. Este potencial, que podemos calificar como un *clásico* en la teoría de líquidos, en pie de igualdad con otros semejantes como el de Lennard-Jones o el de Mie, se ha constituido durante décadas en objeto de especulación acerca de las buenas expectativas que a priori presenta para la descripción efectiva de sistemas moleculares más complejos. Llama la atención la inexistencia hasta el momento, de un estudio completo sobre tal sistema, derivado muy posiblemente de la dificultad para la descripción de sistemas con potencial intermolecular que incluyen un grado de libertad añadido con respecto a potenciales birrecíprocos de tipo Lennard-Jones. Tal como hemos argumentado a lo largo de la tesis, este tipo de dificultades podrían haber quedado superadas con el uso de las técnicas perturbativas más recientes, que aventajan en calidad de resultados y en facilidad de manejo, a otras técnicas clásicas bien implantadas como son los desarrollos perturbativos de Barker y Henderson⁽³⁾ y los de Week, Chandler y Andersen⁽⁴⁾.

Conclusiones y Resultados

Para desarrollar los objetivos marcados en esta tesis, hemos distribuido el texto en seis capítulos, en los cuales puede encontrarse información y resultados sobre los puntos que brevemente citamos a continuación:

Capítulo 1 – Introducción: Tras analizar grosso modo el estado de la cuestión en el campo de la termodinámica estadística de fluidos, hacemos una breve reflexión sobre el papel central jugado por los potenciales intermoleculares y presentamos algunos rasgos diferenciadores del potencial de Kihara. Finalmente establecemos una más amplia presentación de las directrices generales de esta tesis y de las motivaciones sobre las que se ha concebido.

Capítulo 2 – Estudio de simulación por Monte Carlo de fluidos con potencial de Kihara esférico: Mediante un algoritmo de simulación de Monte Carlo estándar, se ha abordado un amplio estudio en el que, tal vez por primera vez, se han caracterizado diversas propiedades termodinámicas de sistemas de partículas con potencial de Kihara esférico. La definición de este potencial incluye un núcleo esférico duro de diámetro ($x_s = r_s/\sigma$) arbitrario, para el que nosotros hemos seleccionado y estudiado los valores $x_s = 0.0, 0.1, 0.3$ y 0.5 . Con ellos se espera cubrir sobradamente el intervalo de interés para describir posteriormente el comportamiento de diversas sustancias reales.

Capítulo 3 – Ecuación de estado perturbativa para sistemas con potencial de Kihara esférico: El desarrollo de perturbaciones MSA que ha sido planteado por Tang y colaboradores^(5,6) a finales de la década de los 90', seguramente podrá llegar a consolidarse como uno de los grandes hitos de la Termodinámica Estadística, tal vez al mismo nivel que los conocidos formalismos de Barker y Henderson o de Week, Chandler y Andersen, a los que claramente aventaja en la calidad de los resultados y en su versatilidad práctica, que lleva incluso hasta la analiticidad de la energía libre, virtualmente, con cualquier potencial esférico de hábito semejante al de Lennard-Jones.

Por nuestra parte en este capítulo hemos aplicado el formalismo de Tang a la descripción de la termodinámica de los sistemas Kihara, desarrollando una ecuación de estado, de formulación no simple pero sí analítica, en las expresiones para la energía libre y la presión. Una de las claves para tal fin, pasa por la emulación del comportamiento de cada potencial de Kihara mediante el correspondiente mapeado con un potencial de Yukawa de doble cola. Este proceso requiere también la correlación de los parámetros del potencial de Yukawa con el diámetro de núcleo duro que caracteriza el potencial de Kihara, haciendo que la ecuación de estado resultante, sea aplicable en cualquier valor del intervalo $0.00 \leq x_s \leq 0.85$.

Capítulo 4 – Ecuaciones de estado para fluidos reales simples: La ecuación de estado presentada en el capítulo anterior, completamente analítica en la presión, ha sido aplicada a la descripción de propiedades *PVT* de sustancias reales. Tal como se argumenta en el Capítulo 1, la ecuación de estado de Kihara, podría ser también un magnífico descriptor del comportamiento de sustancias reales simples, con estructura molecular rígida, simétricas pero no necesariamente esférica. A manera de banco de pruebas, nosotros hemos elegido las propiedades termodinámicas del CH_4 , CF_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_6H_6 , SF_6 . Este tipo de sustancias tienen por sí solas un gran interés, tanto de aplicación industrial como estrictamente teórico. En este último sentido baste recordar que aun no se dispone de una ecuación de estado simple y generalizable, con base molecular estricta, para este tipo de sustancias no esféricas, y que cualquier intento de modelizar su comportamiento, por ejemplo mediante promedios orientacionales de modelos multicentro, requiere un notable esfuerzo de cálculo numérico.

Capítulo 5 – Ecuaciones de estado para cadenas moleculares: En este capítulo hemos desarrollado un modelo de ecuación de estado, resultado de la implementación de la ecuación para el potencial de Kihara (*eos-Kih*), descrita en el capítulo anterior, en una nueva *eos* de tipo *SAFT*^(7,8), deducida rigurosamente en el marco del formalismo clásico de la *Teoría de Perturbaciones Termodinámica* de Wertheim. Esta nueva ecuación ha sido probada y comparada con otras ecuaciones de estado en diversos entornos.

Complementariamente se ha desarrollado un modelo simple, de carácter meso-escala, para la descripción de *n*-alcanos, entendidos como una serie homóloga en la que varía solamente el número de unidades CH_n que la integran⁽⁹⁾. Las propiedades de cada uno de los tipos de segmentos presentes (CH_3 y CH_2), se modelizan de forma independiente, más allá de los modelos *SAFT* habituales, donde todos los segmentos de la cadena son idénticos. Los resultados obtenidos, siguen siendo en todo momento analíticos y se comportan adecuadamente bien en todo el diagrama de fases.

Capítulo 6 – Termodinámica estadística de sistemas inhomogéneos y de sus interfases: La descripción teórica de las propiedades de una interfase líquido-vapor mediante el uso de funcionales de la densidad de energía libre ha demostrado ser una poderosa herramienta de trabajo. Por nuestra parte hemos desarrollado un modelo alternativo para complementar y dotar de un mayor sentido teórico al muy extendido modelo de *gradiente cuadrado*⁽¹⁰⁾. A diferencia de otros modelos previos, en los que el comportamiento de la densidad de energía libre o de gran potencial, son justificados empíricamente mediante un análisis fenomenológico, en nuestro caso conseguimos alcanzar resultados equivalentes, mediante una estricta justificación teórica basada en un desarrollo local de la función de correlación singlete. En este caso, la función de correlación singlete del sistema inhomogéneo, puede ser expresada de forma compacta y analítica en términos de las propiedades de fases homogéneas⁽¹¹⁾ y a su vez, posibilita que la necesaria condición extremal de gran potencial, se traduzca en una ecuación diferencial simple, cuya solución para el perfil de densidad inhomogéneo⁽¹²⁾, es también analítico.

Finalmente este modelo de perfil de densidad, se ha complementado mediante la introducción y cálculo de los perfiles asociados a las ondas capilares, generadas espontáneamente por la interfase⁽¹³⁾. Este estudio permite establecer el importante papel jugado por estas contribuciones en la descripción de las interfases reales, a través de la predicción de propiedades como los perfiles de densidad y la tensión superficial.

A manera de conclusión simplificada, podemos señalar que a largo de esta tesis hemos logrado caracterizar completamente el diagrama de fases fluidas del sistema Kihara con diferentes valores del diámetro de núcleo interno repulsivo, tanto por simulación de Monte Carlo, como mediante el desarrollo de una ecuación de estado perturbativa, analítica y con muy alto fundamento teórico. Sobre la base de esta nueva ecuación, se ha planteado una ecuación de estado basada en la *Teoría de Perturbaciones Termodinámica* de Wertheim, adecuada para describir sistemas moleculares más complejos, e incluso un modelo simplificado de *n*-alcano, con cierto grado de detalle en la descripción de los segmentos heterogéneos que constituyen la cadena. Finalmente, se ha desarrollado un nuevo modelo de funcional para la densidad de energía libre, basado en un desarrollo local de la

función de correlación singlete, el cual constituye un buen punto de partida para la descripción de los perfiles de densidad y de la tensión superficial de los sistemas Kihara considerados.

Bibliografía

- (1) Wertheim M.S. (1984), "Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics". J. Stat. Phys. 35, 19 - 34.
- (2) Reed T.M. y Gubbins K.E., (1973), "*Applied Statistical Mechanics. Thermodynamic and transport properties of fluids*", Ed. Butterworth-Heinemann Reprint Series in Chemical Engineering, USA
- (3) Barker J.A., Henderson D. (1967), "Perturbation theory and equation of state for fluids II. A successful theory of liquids", J. Chem. Phys., 47, 4714
- (4) Weeks J.D., Chandler D. y Andersen H.C. (1971), "Role of repulsive forces in forming the equilibrium structure of simple liquids", J. Chem. Phys., 54, 5237 - 5247
- (5) Tang Y. y Lu B. C.-Y. (1993), "A new solution of the Ornstein-Zernike equation from the perturbation theory". J. Chem.Phys., 99, 9828-9835.
- (6) Tang Y. y Lu B. C.-Y. (1997), "Analytical description of the Lennand-Jones fluid and its application". AIChE. Journal, 43, 2215-2226.
- (7) Chapman W.G., Gubbins K.E., Jackson G., Radosz M. (1989), "SAFT: Equation of state solution model for associating fluids", Fluid Phase Equilibria, 52, 31
- (8) Tang Y. y Lu B.C.-Y. (2000), "A study of associating Lennard-Jones chains by a new reference radial distribution function", Fluid Phase equilibria, 171, 27-44
- (9) Binder K., Müller M., Virnau P. y MacDowell L.G. (2005), "Polymer+solvent systems: Phase diagrams, interface free energies, and nucleation", Adv. Polymer Sci., 173, 1 - 104
- (10) Cahn J.W. y Hilliard J.E. (1958), "Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy", J. Chem. Phys. 28, 258-267
- (11) Tang Y. (2005), "First-order mean-spherical approximation for interfacial phenomena: a unified method from bulk-phase equilibria study", Journal of Chemical Physics, 123, 204704
- (12) Zhou S. (2002), "Formally 'exact' first-order Taylor series expansion for density functional theory", New Journal of Physics, 4, 36.1–36.8
- (13) Chacon E. y Tarazona P. (2005), "Characterization of the Intrinsic Density Profiles for Liquid Surfaces", Journal of Physics: Condensed Matter, 17, S3493 - S3498

Abstract of the thesis

Abstract of the thesis

In this thesis we present a study, mainly theoretical, about possible formalisms to determine the equation of state, and from it, the phase diagram of a fluid particle with spherical Kihara potential. A density functional model of inhomogeneous fluids is also employed to characterize the properties of the liquid-vapor interface.

Having consolidated the thermodynamics tools that describe the theoretical model of Kihara, embodied in a new perturbation equation of state that exploits the *mean spherical approximation (MSA)*, these results have been applied to the prediction of *PVT* properties of real substances, both for simple molecular fluids and chain like n-alkanes. The latter are described using Wertheim's *Thermodynamic Perturbation Theory (TPT)*⁽¹⁾, with the reference system described from our own theoretical results for simple fluids.

To develop this study, keeping as far as possible within a strictly theoretical approach, we have resorted to contest various theoretical formalisms, some of which are currently outstanding and subject to an interesting process of development, to which we have tried to contribute. The result, which includes a review of the state of the art in the statistical thermodynamics of simple fluids and suggestions for improvement, inevitably takes a long description.

Objectives

The thesis addresses separately three related topics, which could, by them selves be the **subject** of lengthier essays. Particularly, we have addressed concepts such as:

- Complete description of the fluid phases and the vapor-liquid equilibrium of particle systems with spherical Kihara potential type, using appropriate theoretical tools and complemented by an extensive study of Monte Carlo simulation.
- Comparative study of various models of equations of state for real molecular fluids, including many of the most popular developments discussed in the literature over several decades, as well as the most recent equation of state developed for the Kihara potential.
- Development of a new model of density functional for the free energy, capable of providing analytical solutions for the description of liquid-vapor interfaces by calculating equilibrium density profiles and properties such as surface tension.

Throughout the thesis, the spherical Kihara potential⁽²⁾ plays a central role as a link between the various objectives to be met. This potential, which can be described as a classic in the theory of liquids, standing together with the Lennard-Jones or Mie, for decades has become the object of speculation about good a priori expectations for effective description of complex molecular systems. Particularly striking is the absence to date of a comprehensive study of this system, most likely derived from the difficulty to describe systems with intermolecular potential including an extra parameter relative to the Lennard-Jones potential type. As we have argued throughout the thesis, these difficulties could have been overcome with the use of the most recent perturbation techniques, that excel in quality of results and computational cost, other classical techniques that are well established such as the perturbation theories of Barker-Henderson⁽³⁾ and Week-Chandler-Andersen⁽⁴⁾.

Results and conclusions

To develop the objectives in this thesis, we have distributed the text into six chapters, including results, as described below:

Chapter 1 - Introduction: After roughly analyzing the state of art in the statistical thermodynamics of fluids, we do a brief consideration on the central role played by the intermolecular potentials and some of the distinguishing features of Kihara potential. Finally we establish a more comprehensive presentation of the general guidelines of this thesis and the reasons for which it was designed.

Chapter 2 - Study of Monte Carlo simulation of fluids with spherical Kihara potential: Using a standard Monte Carlo algorithm, we have performed a broad simulation study that, perhaps for the first time, has allowed to characterize various thermodynamic properties of particle systems with spherical Kihara potential. The definition of this potential includes a hard spherical core diameter ($x_s = r_s / \sigma$), for which we have selected and studied the values $x_s = 0.0, 0.1, 0.3$ and 0.5 molecular diameters, which are expected to amply cover the range of interest for describe the behavior of several real substances.

Chapter 3 - Perturbation equation of state for systems with spherical Kihara potential: The perturbation development *MSA* proposed by Tang et al.^(5,6) in the late 90's, will surely become consolidated as one of the great landmarks of statistical thermodynamics, perhaps at the same level as the known formalisms of Barker and Henderson or Week, Chandler and Andersen, as it clearly surpasses the quality of the results and practical versatility, leading even to the analyticity of the free energy for virtually any spherical potential.

In this chapter we have applied the formalism of Tang to the description of thermodynamics Kihara systems, developing an equation of state with analytical formulation in the expressions for the free energy and pressure. A key ingredient that is required to obtain analytical results is the mapping of the Kihara potential into a sum of two Yukawa contributions. This process also requires the correlation of the Yukawa potential parameters with the core diameter of the potential of Kihara, making the resulting equation of state, apply to any value in the range $0.00 \leq x_s \leq 0.85$.

Chapter 4 - Equations of state for real simple fluids: The fully analytical pressure equation that is obtained in the previous chapter has been applied to the description of *PVT* properties of real substances. As argued in Chapter 1, the equation of state of Kihara, could also be a great descriptor of behavior of simple real substances, with rigid molecular structure, but not necessarily spherically symmetric. As a test, we have chosen the thermodynamic properties of CH₄, CF₄, CO₂, C₂H₄, C₆H₆, SF₆. Such substances by themselves have a strong interest in both industrial application as strictly theoretical. In the latter sense, enough to remember that there is not yet a simple and generalizable equation of state, with molecular basis, for this type of non-spherical substances, and that any attempt to model their behavior, for example through orientational averages of site-site models, requires a considerable numerical effort.

Chapter 5 - Equations of state for molecular chains: In this chapter we have developed a model equation of state for chain molecules^(7,8) along the lines of Wertheim's *Thermodynamics Perturbation Theory*, using our previous results to describe the properties of the required Kihara reference system. This new equation (*Kihara-SAFT*) is tested and compared with other equations of state for a broad range of thermodynamic parameters.

Additionally we have developed a simple coarse-grained model, for the description of n-alkanes, understood as a homologous series varying only in the number of CH_n units⁽⁹⁾. The properties of each of the types of segments present (CH₃ and CH₂), are modeled independently beyond *SAFT* usual models, where all segments of the chain are identical. The results, remain analytical and well behaved throughout the all phase diagram.

Chapter 6 - Statistical Thermodynamics of inhomogeneous systems and their interfaces: The theoretical description of the properties of a liquid-vapor interface using density functional free energy has proved to be a powerful tool.

We have developed an alternative model to complement and provide a greater theoretical foundation to the widespread *Square Gradient model*⁽¹⁰⁾. Unlike other previous models, in which the behavior of the free energy density or potential, are justified empirically by a phenomenological analysis, in our case we manage to reach equivalent results through strict theoretical justification based on a local expansion of the single-particle correlation function⁽¹¹⁾. In this case, the single-particle correlation function of inhomogeneous systems, can be expressed in a compact and analytical form in terms of the properties of homogeneous phases⁽¹²⁾ and allows to solve the necessary extremal condition as a simple differential equation with analytical solutions.

Finally this model density profile, has been complemented by the introduction and computation of the profiles associated with capillary waves, generated spontaneously by the interface⁽¹³⁾. This study establishes the important role played by these contributions in describing the real interfaces, through the prediction of properties such as density profiles and surface tension.

As a quick final conclusions, we note that throughout this thesis we have fully characterize the phase diagram Kihara fluid system with different values of the hard-core diameter x_s , both Monte Carlo

simulation and by developing a perturbative equation of state, analytical and theoretically well founded. On the basis of this new equation, it has raised an equation of state based on the Wertheim's Thermodynamic Perturbation Theory, adequate to describe complex molecular systems, and even a simplified model of n-alkane, which retains some molecular detail in the segments of the heterogeneous chain. Finally, we have developed a novel functional model for the free energy density, based on a local expansion of the single-particle correlation function, which provides a good starting point for describing the density profiles and surface tension of the considered Kihara systems.

References

- (1) Wertheim M.S. (1984), "Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics". J. Stat. Phys. 35, 19 - 34.
- (2) Reed T.M. y Gubbins K.E., (1973), "*Applied Statistical Mechanics. Thermodynamic and transport properties of fluids*", Ed. Butterworth-Heinemann Reprint Series in Chemical Engineering, USA
- (3) Barker J.A., Henderson D. (1967), "Perturbation theory and equation of state for fluids II. A successful theory of liquids", J. Chem. Phys., 47, 4714
- (4) Weeks J.D., Chandler D. y Andersen H.C. (1971), "Role of repulsive forces in forming the equilibrium structure of simple liquids", J. Chem. Phys., 54, 5237 - 5247
- (5) Tang Y. y Lu B. C.-Y. (1993), "A new solution of the Ornstein-Zernike equation from the perturbation theory". J. Chem.Phys., 99, 9828-9835.
- (6) Tang Y. y Lu B. C.-Y. (1997), "Analytical description of the Lennard-Jones fluid and its application". AIChE. Journal, 43, 2215-2226.
- (7) Chapman W.G., Gubbins K.E., Jackson G., Radosz M. (1989), "SAFT: Equation of state solution model for associating fluids", Fluid Phase Equilibria, 52, 31
- (8) Tang Y. y Lu B.C.-Y. (2000), "A study of associating Lennard-Jones chains by a new reference radial distribution function", Fluid Phase equilibria, 171, 27-44
- (9) Binder K., Müller M., Virnau P. y MacDowell L.G. (2005), "Polymer+solvent systems: Phase diagrams, interface free energies, and nucleation", Adv. Polymer Sci., 173, 1 - 104
- (10) Cahn J.W. y Hilliard J.E. (1958), "Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy", J. Chem. Phys. 28, 258-267
- (11) Tang Y. (2005), "First-order mean-spherical approximation for interfacial phenomena: a unified method from bulk-phase equilibria study", Journal of Chemical Physics, 123, 204704
- (12) Zhou S. (2002), "Formally 'exact' first-order Taylor series expansion for density functional theory", New Journal of Physics, 4, 36.1–36.8
- (13) Chacon E. y Tarazona P. (2005), "Characterization of the Intrinsic Density Profiles for Liquid Surfaces", Journal of Physics: Condensed Matter, 17, S3493 - S3498

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

“The question of improving the van der Waals equation continually
obsesses me, ... it is with me, even in my dreams”

Johannes Diderik van der Waals, 1837-1923

1.1 Introducción

El estudio teórico de la termodinámica de fluidos moleculares densos, así como la comprensión profunda de todos los fenómenos microscópicos que subyacen en esta descripción, constituyen todavía uno de los desafíos más importantes en el ámbito de la Química-Física. Pese a los grandes avances realizados a partir de la segunda mitad del siglo XX, aun no resulta factible en la actualidad, la obtención de una ecuación de estado para un fluido de composición arbitraria, sin recurrir a un excesivamente laborioso procedimiento de cálculo numérico, en general no exportable directamente a otros fluidos diferentes y, sobre todo, no exento de aproximaciones conceptuales. Los avances en la simulación por ordenador de estos sistemas, han crecido vertiginosamente, hasta el punto de permitir el acceso al estudio de colectivos con un detalle molecular muy alto, en tiempos de cómputo aceptables. Aun así, permanecemos todavía lejos de alcanzar un viejo sueño, tal es la simulación en tiempo cuasi-real de las propiedades de un fluido de interés industrial [Prausnitz, 2000].

En la actualidad, las opciones más inmediatas para predecir teóricamente la termodinámica de un fluido real, están orientadas al desarrollo de ecuaciones de estado, deseablemente analíticas y simples, basadas en modelos simplificados de la realidad. Los recientes desarrollos en el formalismo de teorías de perturbaciones [Hansen y McDonald, 2006; Tang y Lu, 1993, 1996, 1997a, 1997b] han permitido la construcción de modelos físicos altamente elaborados y asentados firmemente en las propiedades moleculares de los fluidos reales. Aun así, los modelos disponibles exigen un puente de unión entre teoría y realidad, tal es el ajuste final a colecciones de datos experimentales, de los valores óptimos asignados a los parámetros indeterminados por la teoría. En general, no está suficientemente claro cual es el papel jugado por este proceso final de ajuste, para absorber parte de las deficiencias conceptuales de los modelos.

Son previsiblemente cientos, las formulaciones de ecuaciones de estado que actualmente encontramos disponibles en la bibliografía científico-técnica, con una muy amplia variabilidad en cuanto a los planteamientos y pretensiones. Hablando en términos muy generales, podemos encontrar ecuaciones de estado (*eos*), aplicables a sustancias simples de estructura molecular rígida, a sustancias con fuertes interacciones polares y direccionales, a moléculas grandes con geometría altamente irregular, a cadenas moleculares complejas, y sujetas a cambios conformacionales, y en general, a las mezclas de cualquiera de las sustancias anteriormente citadas. Pese a los logros alcanzados, la situación real puede resultar algo confusa, ya que si bien se aborda el estudio de sistemas realmente complejos, no se puede decir que todos los fluidos moleculares descritos se resuelvan con la misma exactitud, ni siquiera con planteamientos teóricos de base que resulten equiparables. De hecho casi puede decirse que resulta muy dificultoso conseguir, en cualquier punto del diagrama de fases, descripciones teóricas de todas las propiedades teóricas de un fluido con una exactitud semejante a la que se alcanza en medidas experimentales [Rubio, Zollweg, Palanco et al., 1991], y este condicionante es aplicable incluso para fluidos de estructura molecular muy simple.

En la actualidad, aun cuando los puentes se han tendido en muchas direcciones distintas, podría haber importantes cuestiones de base que no han sido resueltas. Llama la atención por ejemplo, el desarrollo vertiginoso de modelos *SAFT* en las últimas décadas [Wei y Sadus, 2000], con una formulación basada en el potente formalismo de la *teoría de perturbaciones termodinámica (TPT)*, que permite el estudio de grandes cadenas moleculares, modelizadas como una colección de segmentos ensamblados y que en última instancia recurre a una segunda modelización de los segmentos como entidades de estructura simple. Las ecuaciones de estado disponibles para estos segmentos, entendidos como simples esferas con interacciones pares de tipo Lennard-Jones (*LJ*) o pozo cuadrado (*SW*), podrían estar en general, fuera de la exactitud deseable, ya que la realidad es más compleja y estos segmentos deberían estar dotados de estructura molecular, geometría e interacciones más elaboradas. Por desgracia la descripción de este tipo de moléculas, aun simples, pero con geometrías no esféricas e interacciones con dependencia angular, solo sabemos tratarlas de forma más o menos rigurosa, mediante complejos desarrollos perturbativos no analíticos [Bohn, Lustig y Fischer, 1986; Lustig, 1986, 1987; Vega y Lago, 1991a] o alternativamente mediante ecuaciones de estado semiempíricas con menor base molecular [Chen y Kreglewski, 1977; Deiters, 1981a, 1981b; Chien et al, 1983; Donohue y Vimalchand, 1988]. En definitiva, la simple descripción accesible y rutinaria de pequeñas moléculas rígidas como el CH_4 , CO_2 o C_6H_6 , con interés industrial por si solas, y con interés teórico para ser utilizadas en segmentos más realistas en cadenas moleculares, es todavía un campo en el que hay un importante recorrido por hacer.

La descripción teórica de estos fluidos simples, pero con estructura molecular no esférica, tropieza de partida con un notable dificultad para la que no hemos sabido dar un respuesta completa, tal es el cálculo de la función de distribución radial (*RDF*), propiedad sobre la que hacemos descansar toda la termoestadística de fluidos. Pese a meritorios esfuerzos por considerar diversas estrategias, tales como desarrollos en serie angular de las interacciones totales de la molécula [Gray y Gubbins, 1984; Gubbins y Twu, 1978a, 1978b], tal vez la vía más eficaz para abordar este tipo de problemas sea la consideración de promedios orientacionales de la interacción. De esta forma, todo el problema de definición e integración de potenciales y funciones de distribución con dependencia angular, se sustituye por el uso de potenciales esféricos de comportamiento equivalente, cuyo origen está justificado en la propia evolución de las moléculas en el seno de un fluido, sometidas entre otros, a rápidos movimientos de rotación que en definitiva acaban por generar a su alrededor campos de interacción pseudo-esféricos. Tampoco es una cuestión resuelta, la forma exacta de calcular estos promedios orientacionales [Smith et al., 1978; Smith y Nezbeda, 1983] pero está comprobado que los llamados “reference average Mayer function (*RAM*) theory” [Kohler et al., 1979; Fischer, 1980; Abascal, Lombardero y Lago, 1981; Kumar, Goldman y Smith, 1986], junto a desarrollos perturbativos, describen razonablemente bien los datos de simulación, y que a partir de ello, optimizando por ajuste el valor de ciertos parámetros, puede también plantearse la descripción de propiedades básicas, como la presión, de fluidos reales simples [Mohan, Rao y Babu, 1986; Lustig, 1987].

Si bien el objetivo a medio plazo podría ser el desarrollo de ecuaciones de estado para sustancias simples no esféricas, que servirían de base para el desarrollo de nuevas ecuaciones tipo *SAFT*, queda todavía un cierto trabajo por hacer. Aun admitiendo que la descripción de estos fluidos mediante interacciones esféricas promediadas es una vía correcta, no es difícil comprobar que los potenciales esféricos resultantes de un promedio orientacional muestran un grado de complejidad que va más allá de un simple potencial de Lennard-Jones, para el que se han desarrollado casi todos los estudios

teóricos sobre fluidos con moléculas esféricas. Este potencial, constituido ya en un arquetipo de la teoría estadística de líquidos, se define como

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.1)$$

dependiente por tanto de una única distancia entre centros de masa molecular r , y con dos parámetros σ y ε , de valor asignable. En la propia naturaleza matemática de este potencial radica la ligadura entre las distancias de interacción nula (σ) y de interacción mínima (r_m), que permanece fijada en el valor constante $r_m = 2^{1/6} \sigma$, o lo que es equivalente, que las ramas repulsivas y atractivas del potencial están irremediablemente acopladas.

1.2 Caracterización del potencial intermolecular

Son muy diversos los procedimientos experimentales que pueden ayudar a comprender la naturaleza de las fuerzas intermoleculares en moléculas reales [Mason y Monchick, 1967; Margenau y Kestner, 1969; Maitland et al., 1981; Doukatis, 1982; Tang y Toennies, 1984; Stone, 1996], entre ellos la medida de propiedades en gases muy diluidos (segundo coeficiente del virial, viscosidad, etc.), medidas espectroscópicas y sobre todo, el desarrollo progresivo de la utilización de colisiones de alta energía en haces moleculares [Cloney y Vanderslice, 1962; Anderson, Andres y Fenn, 1965; Luoma y Mueller, 1965; Fitts y Law, 1973; Gengenbach et al., 1973], las cuales revelan que las interacciones entre átomos aislados se comportan a cortas distancias aproximadamente como una exponencial repulsiva, pasando a ser una repulsión cuasi-infinita a distancias muy cortas (distancias que corresponden aproximadamente a la quinta parte del diámetro atómico σ), donde la superposición de estados cuánticos en los electrones, comienza a ser el factor predominante. A distancias medias y grandes, dentro del ámbito de las interacciones atractivas, parece bien contrastado que el efecto predominante es el de la interacción entre dipolos virtuales, dependientes de la potencia r^{-6} de la distancia interatómica, y de algunas otras interacciones electrostáticas de menor orden [Reed y Gubbins, 1973].

Se han propuesto en la literatura, innumerables modelos de potencial para sistemas esféricos, aplicables tanto a átomos aislados como a moléculas simples. El modelo más general posible, podría ser una serie de potencias de la forma

$$u(r) = C_6 r^{-6} + C_8 r^{-8} + C_{10} r^{-10} + C_{12} r^{-12} + C_{14} r^{-14} + C_{16} r^{-16} + \dots \quad (1.2)$$

en la que ya se incluyen los términos que provendrían del desarrollo en serie de una exponencial fuertemente repulsiva a cortas distancias, y los términos atractivos, aquellos con exponentes de más bajo orden, cuyo origen corresponde a las interacciones multipolares electrostáticas (dipolos,

cuadрупolos, etc.).

A menudo se recurre también a dotar a este tipo de series de un mayor significado físico, imponiendo la condición de que, bien su punto de cero de potencial, o el punto de interacción mínima, permanezcan explícitos. De esta forma, si el potencial debe anularse en el punto $r = \sigma$, debe cumplirse la relación

$$u(r) = \varepsilon \left[C_6 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 + C_8 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^8 + C_{10} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{10} + C_{12} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} + C_{14} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{14} + C_{16} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{16} + \dots \right] \quad (1.3)$$

con la condición complementaria

$$u(\sigma) = 0 \quad \rightarrow \quad C_6 + C_8 + C_{10} + C_{12} + C_{14} + C_{16} + \dots = 0 \quad (1.4)$$

o bien, en función de la distancia de mínimo r_m , tendríamos

$$u(r) = \varepsilon \left[C_6 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 + C_8 \left(\frac{r_m}{r} \right)^8 + C_{10} \left(\frac{r_m}{r} \right)^{10} + C_{12} \left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} + C_{14} \left(\frac{r_m}{r} \right)^{14} + C_{16} \left(\frac{r_m}{r} \right)^{16} + \dots \right] \quad (1.5)$$

donde ahora debe imponerse la condición

$$u'(r_m) = 0 \quad \rightarrow \quad -6C_6 - 8C_8 - 10C_{10} - 12C_{12} - 14C_{14} - 16C_{16} + \dots = 0 \quad (1.6)$$

En cualquier caso, tanto para la serie de la ec. 1.3 como para la ec. 1.5, debe observarse que, fijada alguna de las distancias características del potencial, tan solo podrán permanecer independientes, $(n-1)$ de los n coeficientes C_j de la serie.

Estos resultados se plasman en conocidos modelos de potencial, con una alta capacidad para describir las interacciones atómicas, tal como [Barker, Fisher y Watts, 1971]

$$u(r) = \varepsilon \left[e^{\alpha(1-r/r_m)} \sum_{i=0}^5 A_i (r/r_m - 1)^i - \sum_{j=0}^2 \frac{C_{2j+6}}{\delta + (r/r_m)^{2j+6}} \right] \quad (1.7)$$

o series que combinan los llamados términos de Yukawa, es decir exponenciales amortiguadas, planteadas inicialmente en los años 30 del siglo pasado para describir las interacciones mesónicas

$$u(r) = \varepsilon \sum_i k_i \frac{e^{-\alpha_i(r-\sigma)}}{r} \quad (1.8)$$

pero que muestran interesantes correspondencias con las fuerzas de sistemas moleculares, de las cuales haremos un extenso uso a lo largo de los capítulos 3, 4 y 5 de esta tesis.

En general, el trabajo con este tipo de potenciales, definidos con tan alto número de términos, no resulta sencillo y tienden a ser reformulados de manera más simple. A menudo es suficiente usar simplemente dos términos, uno repulsivo y otro atractivo, que resultan ser los dominantes para el tipo de molécula considerada. La forma más sencilla de este potencial simplificado es la llamada *birrecíproca* [Reed y Gubbins, 1973], consistente en la combinación de dos potencias inversas de la distancia intermolecular, de la que el potencial de Lennard-Jones, ec. 1.1, es su mejor representante. En este potencial, cualquier efecto de la repulsión reforzada a muy corta distancia o la presencia de momentos de carga distintos al dipolo virtual, queda descartado. Es por eso que, si bien el potencial de Lennard-Jones ha sido durante décadas el prototipo generalizado para reproducir estas interacciones atómicas, muestra de forma evidente la conveniencia de trabajar con otro tipo de potenciales, que puedan dar cuenta de estos otros comportamientos más complejos. En este mismo sentido, resulta conocido desde la década de los 60' del pasado siglo, que el potencial de Lennard-Jones, tiene dificultades para describir correctamente los datos del segundo coeficiente del virial, incluso en el caso de átomos simples y esféricos como el argón, al menos cuando los intervalos de temperatura son suficientemente amplios [Michels *et al.*, 1960; Guggenheim y McGlashan, 1960; Munn, 1964; Munn *et al.*, 1965, Mason *et al.* 1965]. De igual modo, ha podido comprobarse que otros modelos de potencial, como el de Kihara, ofrecen una descripción muy correcta de estos mismos datos [Myers y Prausnitz, 1962; Rossi y Danon, 1966; O'Connell y Prausnitz, 1968].

La situación puede volverse aun más conflictiva cuando tratamos de emular el potencial de interacción de moléculas cuya geometría se aleja de la esfericidad. Salvo para complejas ecuaciones de estado basadas en modelos de interacción multicentro, donde el potencial intermolecular debe ser expresamente dependiente de la geometría y de variables angulares, a menudo se ha confiado en la posibilidad de que un potencial esférico, también pueda describir de forma razonable, las interacciones de moléculas anisotrópicas. La idea que subyace puede ser simple. La descripción teórica de la termodinámica de un fluido, está basada en el uso de promedios configuracionales de naturaleza probabilística, y la aplicación de la *hipótesis ergódica* [McQuarrie, 2000], podría garantizar la equivalencia de estos, con los promedios sobre grandes tiempos de evolución del sistema. Es un hecho experimental que las moléculas de un fluido están en constante movimiento traslacional y rotacional, por lo que en grandes tiempos, accederán selectivamente a todas las conformaciones orientacionales posibles, y deberemos considerar el promedio de las mismas, lo que sin duda conlleva la esfericalización efectiva de un potencial que originalmente era anisotrópico.

En cualquier caso, el recurso a un promedio orientacional del potencial, proporciona a la interacción, algunos comportamientos característicos, que deberemos analizar detenidamente. Con frecuencia, la forma más directa de modelizar las interacciones de una molécula real no esférica, consiste en la construcción de un modelo de interacción multipunto, es decir una estructura rígida, a escala de la molécula real, dotada de su misma geometría, en la que se sitúan diferentes centros de interacción

atómica, normalmente descritos mediante potenciales birrecíprocos. En el caso simple de una pareja de moléculas idénticas y regulares, podemos observar que, aun a distancias no nulas entre los centros de masas (r) de ambas moléculas, debemos considerar la presencia de una distancia de mínimo acercamiento para la cual tendremos al menos una orientación relativa en el que dos centros de interacción solapan, generando una repulsión infinita, tal como se describe en la Fig. 1.1.

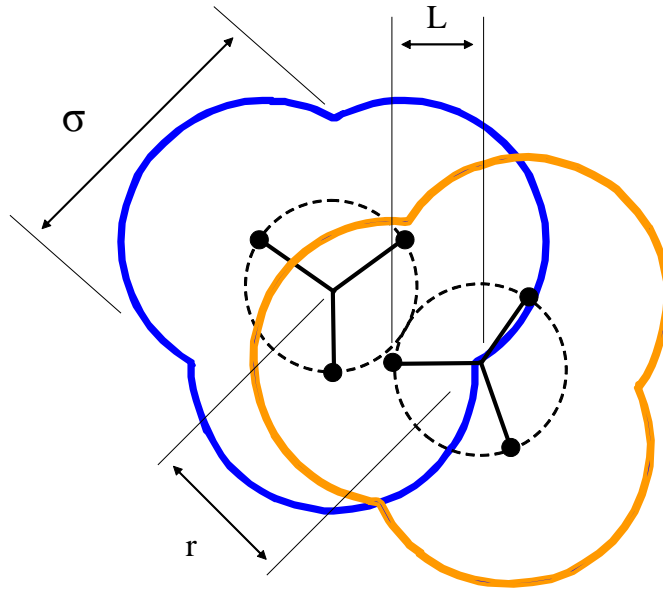


Figura 1.1: Esquema del solapamiento de dos moléculas triatómicas triangulares, con distancias de enlace L entre cada uno de sus átomos y el centro molecular. Se observa así el inevitable solapamiento de los centros de interacción molecular (\bullet), para al menos una de las configuraciones relativas posibles, cuando la distancia intermolecular es $r = 2 L$.

1.3 Potencial de Kihara con núcleo esférico

Es evidente que este tipo de interacciones entre moléculas reales, no pueden ser descritas por un simple potencial de Lennard-Jones, pero existe una alternativa todavía razonablemente simple, que sí podría hacerlo. El potencial de Kihara, en su versión esférica o de *núcleo esférico equivalente*, es conocido desde hace décadas [Díaz Peña et al, 1972; Díaz Peña, 1979; Reed y Gubbins, 1973] y responde a la definición

$$u(r) = \begin{cases} r \leq r_s & \rightarrow \infty \\ r > r_s & \rightarrow 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma - r_s}{r - r_s} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma - r_s}{r - r_s} \right)^6 \right] \end{cases} \quad (1.9)$$

donde r_s es el diámetro de un pequeño núcleo esférico interior, para el cual la repulsión se hace infinita y que en el promedio esférico de una pareja de moléculas, vendría a ser del orden de $2L$, tal como se observa en la Fig. 1.1.

No resulta difícil poner de manifiesto la riqueza de matices que incluye esta formulación, aparentemente simple, del potencial intermolecular. Por ejemplo, es posible comprobar que el desarrollo en serie del potencial de Kihara en torno a valores nulos del diámetro r_s , proporciona una serie de potencias de la forma

$$u(r) = \sum_{k=6}^{\infty} C_k(r_s) r^{-k} \quad (1.10)$$

en la que, si bien el valor de los coeficientes $C_k(r_s)$ están fijados, resulta inmediato ver su paralelismo funcional con la serie de la ec. 1.2. Al mismo tiempo, puede demostrarse también [Gubbins y Gray, 1984] que el desarrollo en serie de armónicos esféricos de un modelo multicentro de esferas Lennard-Jones, proporciona igualmente una serie de potencias de la distancia intermolecular r , con las mismas características generales que la ec. 1.10. Cabe por tanto pensar en la capacidad cierta del potencial de Kihara para emular el comportamiento de estos potenciales generalizados, imprescindibles para la descripción de moléculas reales.

En otro orden de cosas, el análisis matemático de la ec. 1.1, muestra que los valores característicos (distancia de cero y distancia de mínimo) del potencial de Lennard-Jones corresponden a

$$\left. \begin{array}{ll} u_{LJ}(r_0) = 0 & \rightarrow r_0 = \sigma \\ u_{LJ}(r_m) = \min & \rightarrow r_m = 2^{1/6} \sigma \end{array} \right\} \rightarrow \frac{r_m}{r_0} = 2^{1/6} \quad (1.11)$$

de forma tal que la relación entre ambas distancias características permanece fijada a un valor constante. Varias décadas de investigación sobre ecuaciones de estado basadas en potenciales teóricos esféricos, que son posteriormente generalizadas por procedimientos semi-empíricos para tratar de reproducir datos experimentales de moléculas reales [Rubio, Zollweg, Palanco et al., 1991], muestran claramente la conveniencia de introducir un tercer parámetro de potencial, más allá de los tradicionales distancia de cero (σ) y profundidad de potencial (ϵ). Son diversas las justificaciones teóricas que pueden argumentarse sobre la naturaleza de este tercer parámetro, pero en esencia, todas ellas tratan de modificar la curva de potencial (recordemos que debe ser interpretado como un potencial efectivo sobre los promedios orientacionales), dotándola de mayor flexibilidad. Una de las primeras evidencias en este sentido es que la condición de que cualquier molécula, del tipo y forma que sea, mantenga constante la relación entre sus distancias de mínimo y de cero, parece ser demasiado restringida. No hay ningún motivo teórico para que esto deba ser así, sino todo lo contrario. De nuevo el potencial de Kihara esférico podría ser más coherente con este requerimiento. Puede comprobarse a partir de la ec. 1.9, que en este potencial la relación de distancias características es

$$\left. \begin{array}{l} u_{Kih}(r_0) = 0 \quad \rightarrow \quad r_0 = \sigma \\ u_{Kih}(r_m) = \min \quad \rightarrow \quad r_m = r_s + 2^{1/6}(\sigma - r_s) \end{array} \right\} \rightarrow \frac{r_m}{r_0} = \frac{r_s + 2^{1/6}(\sigma - r_s)}{\sigma} \quad (1.12)$$

dependiente por tanto del parámetro r_s que asignemos al potencial. Más allá incluso del origen formal de este parámetro, que en la interacción de átomos aislados tienen un significado impecable, cuando se hace de él un uso generalizado aplicado a moléculas, puede entenderse como un parámetro arbitrario que controla la pendiente de los tramos asintóticos de la función potencial, o si se prefiere, la relación entre los dos distancias características r_0 y r_m .

El potencial de Kihara es en realidad una familia de potenciales dependientes del parámetro r_s que muestran un hábito de variación gradual entre un extremo de alta repulsión (valores grandes de r_s) y otro de curva atractiva muy ancha (valores pequeños de r_s que incluso pueden ser negativos). Obsérvese igualmente que la forma del potencial dada en la ec. 1.9, permite también su redefinición en términos de variables reducidas de distancia ($x = r / \sigma$, $x_s = r_s / \sigma$, $x_m = r_m / \sigma$) y de energía ($\varphi = u / \epsilon$), originando

$$\varphi_{Kih}(x, x_s) = \begin{cases} x \leq x_s & \rightarrow \quad \infty \\ x > x_s & \rightarrow \quad 4 \left[\left(\frac{1 - x_s}{x - x_s} \right)^{12} - \left(\frac{1 - x_s}{x - x_s} \right)^6 \right] \end{cases} \quad (1.13)$$

para el que se verifica

$$\left. \begin{array}{l} \varphi_{Kih}(1) = 0 \\ \varphi_{Kih}(x_m) = -1 \end{array} \right\} \quad x_m = x_s + 2^{1/6}(1 - x_s) \quad \rightarrow \quad x_s = \frac{x_m - 2^{1/6}}{1 - 2^{1/6}} \quad (1.14)$$

Las características generales de esta familia de curvas, atienden a los comportamientos generales que se presentan en la Fig. 1.2. En ella observamos que:

- Las pendientes de las contribuciones repulsivas y atractivas, aumentan al hacerlo el valor de x_s
- Todos los ceros de potencial permanecen fijados en la misma posición, con independencia del valor de x_s
- La posición del mínimo, se va desplazando progresivamente hacia la izquierda, a medida que aumenta el valor de x_s

- La profundidad del pozo de potencial permanece fijado, con independencia del valor de x_s
- El comportamiento de las pendientes y el desplazamiento de los mínimos se invierte simétricamente si los valores de x_s se hacen negativos

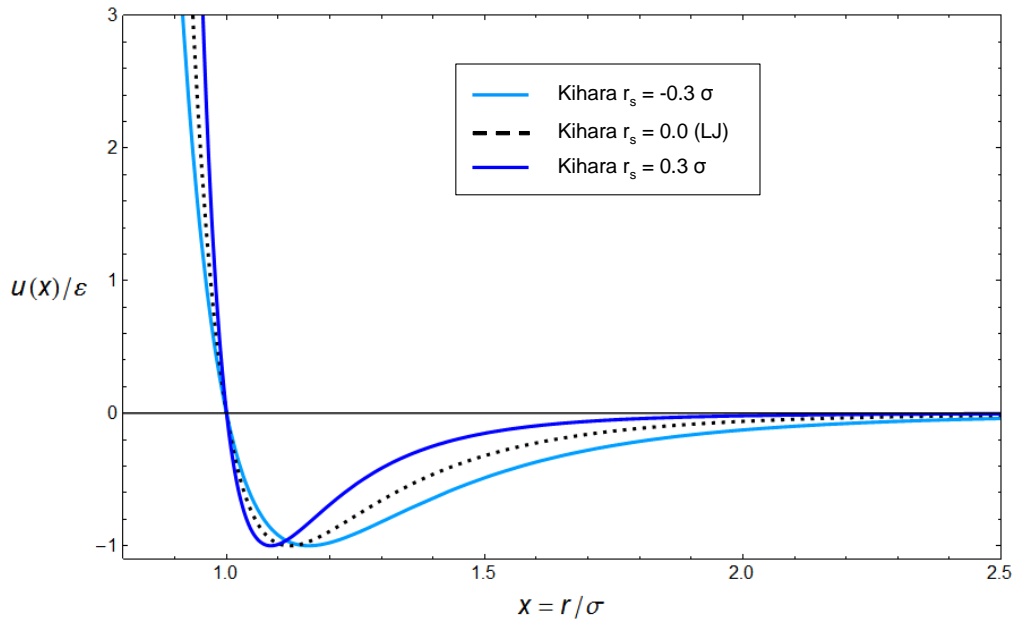


Figura 1.2: Potencial de Kihara según la ec. 1.9, a distintos valores (positivos y negativos) del diámetro r_s , entendido como un parámetro de control generalizado sobre el comportamiento del potencial.

Parecen por tanto evidentes las ventajas prácticas de equiparar el comportamiento promedio de las interacciones en moléculas reales no esféricas a un potencial de tipo Kihara, manteniendo en cualquier caso, la estructura simple de un potencial birrecíproco.

1.4 Motivación de esta tesis

El estudio de promedios orientacionales de moléculas simples, muestra dos notables características [Vesely, 1982], bien evidentes en las representaciones gráficas de la Fig. 1.3, tales son la fuerte dependencia de los promedios con la temperatura y la geometría molecular, así como la no superponibilidad de las curvas obtenidas a varias temperaturas, es decir la presencia de una asimetría en las mismas, que se traduce en una tendencia hacia el ensanchamiento del rango en la interacción atractiva y el relajamiento de la interacción repulsiva, a medida que disminuye la temperatura. Evidentemente, el potencial de Lennard-Jones, no puede reproducir fielmente el hábito de las

isotermas de potencial de la Fig. 1.3 [Gray y Gubbins, 1984; Gubbins y Twu, 1978a, 1978b], pero tampoco faltan otros potenciales de simetría esférica dotados de la flexibilidad suficiente para adaptarse a ellas. Tal es el caso de los potenciales de Mie y de Kihara, a los que más adelante nos referiremos con extensión. De momento baste decir que se formulan a partir de tres parámetros de valor arbitrario, lo cual conlleva un mayor grado de libertad (aunque no es completa) en la definición de las ramas repulsiva y atractiva del potencial. Estos dos potenciales son conocidos desde antiguo [Díaz Peña, 1979; Reed y Gubbins, 1973], y rápidamente pudieron comprobarse las especiales ventajas para describir propiedades de sustancias reales, como el segundo coeficiente del virial o la viscosidad, mediante este tipo de potenciales, aun ignorando el origen profundo de tal comportamiento. Por desgracia, no había resultado factible el desarrollo de ecuaciones de estado fidedignas y bien fundamentadas teóricamente para la descripción termodinámica de sistemas con estos potenciales de tres parámetros. Al menos ha sido así hasta principios del siglo XXI, donde esta situación ha dado un interesante giro, tal y como nos proponemos demostrar a lo largo de esta tesis. Es posible que el viejo anhelo de disponer de una ecuación de estado simple y con un alto grado de exactitud, para los potenciales de Kihara esférico y de Mie, esté ya cumplido. La presencia de un tercer parámetro en el potencial, que se resistía a un escalado mediante la definición de las propiedades reducidas del fluido (densidad, temperatura o presión) dificultaba su presencia como variable explícita en la ecuación de estado, aunque no faltaron intentos con un éxito parcial [Rowlinson, 1964; Gubbins y Twu, 1978a, 1978b].

El potencial de Kihara fue inicialmente planteado para describir una situación distinta, tal es el modelado simple de las interacciones con dependencia angular de moléculas no esféricas [Kihara, 1951, 1953]. La idea fundamental que subyace en este potencial, es considerar las moléculas como cuerpos convexos equivalentes (un cuerpo n -dimensional es *convexo* si cualquier segmento rectilíneo cuyos extremos estén en su interior, se halla por completo dentro del mismo). De esta forma, una molécula real no esférica es modelizada como un cuerpo convexo de núcleo ‘duro’, al que se añade una interacción atractiva ‘blanda’, dependiente de la mínima distancia de acercamiento entre las superficies moleculares [Connolly y Kandakic, 1960; Prausnitz y Keeler, 1961; Prausnitz y Myers, 1963]. Su uso, aunque simplifica los cálculos, no exime de una dependencia explícita de las variables angulares en la interacción, la principal dificultad para la realización de cálculos teóricos. Sin embargo, pronto se vio que la versión más simple de todos los núcleos de Kihara, el esférico, podría ser igual de ventajoso, al menos para ciertos fines, que el uso de núcleos con menos simetría [Díaz Peña et al., 1972, 1973]. El potencial de Kihara con núcleo esférico, se convierte así en una práctica alternativa de trabajo, ya que:

- Carece de dependencia angular.
- Incluye el tercer parámetro indeterminado, necesario para desacoplar las interacciones atractivas y repulsivas.
- Se reduce al caso particular de Lennard-Jones cuando se anula el diámetro del núcleo duro.
- Describe muy bien las curvas de potencial isoterma, resultantes de practicar promedios orientacionales a una gran cantidad de modelos moleculares, con geometrías regulares muy variadas, en el que cada centro de interacción atómica responde a una interacción radial simple.

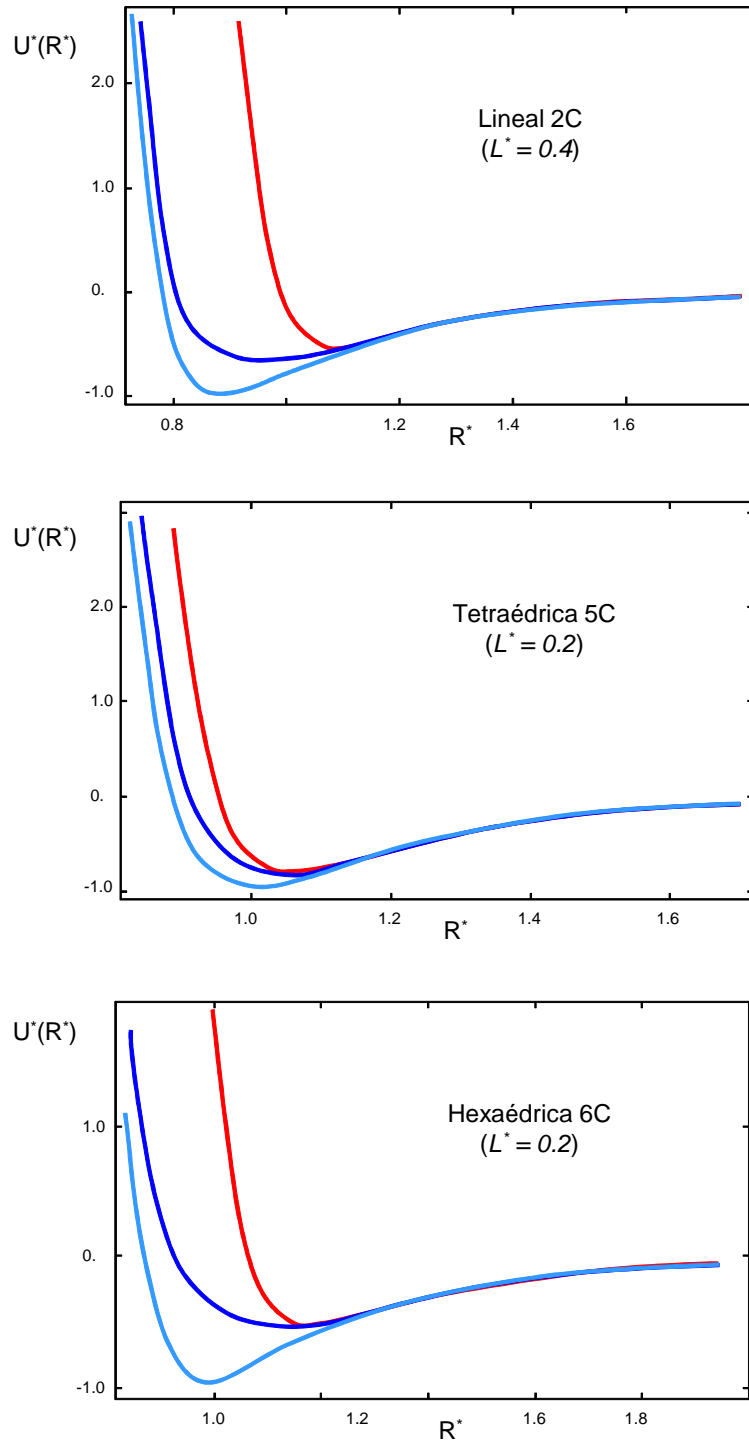


Figura 1.3: Curvas isotermas de promedios orientacionales del potencial reducido $U^* = U / (\nu^2 \epsilon)$, calculadas en diversos modelos moleculares multicentro (interacciones punto-punto de tipo LJ), calculadas mediante integración de Monte Carlo con algoritmo de rotación basado en cuaterniones. Las líneas (—) corresponden a un límite de temperatura infinita y las líneas (—) a un límite de temperatura nula, mientras que las (—) están calculadas a una temperatura reducida $T^* = kT / (\nu^2 \epsilon)$ igual a 0.5, siendo ν el número de centros de interacción en cada modelo. L^* es la distancia de enlace reducida L/σ

Obviando de momento la dependencia de las curvas de potencial promediado con la temperatura, o si se prefiere, considerando un valor medio efectivo, parece razonable pensar que el potencial de Kihara esférico, podría constituir un magnífico candidato para la descripción de las propiedades termodinámicas de fluidos con formas moleculares simples, rígidas y carentes de fuerte polaridad. Justo el paso previo necesario antes de abordar el más complejo mundo de las cadenas moleculares.

Llama poderosamente la atención el hecho de que, si bien sobre el papel, el potencial de Kihara esférico parece ser un excelente candidato para describir las interacciones entre moléculas reales, en la práctica, hay muy escasa literatura dedicada al mismo. Salvo una amplia colección artículos, ya antiguos, [Myers y Prausnitz, 1962; Danon y Rossi, 1966; O'Connell y Prausnitz, 1968; Díaz Peña *et al.*, 1972, 1973], dedicados casi con exclusividad al estudio y predicción del segundo coeficiente del virial, poco más puede encontrarse en la literatura. Esto incluye, hasta nuestro conocimiento, la ausencia de simulaciones sobre fluidos de Kihara esférico y de ecuaciones de estado para este potencial. Sí existen algunos interesantes desarrollos para potenciales de Kihara sobre núcleo no esférico, basados en un generalización de la teoría de perturbaciones de Barker y Henderson [Boublik, 1987] y otros basados en promedios orientacionales de tipo RAM con desarrollos perturbativos de Week-Chandler-Andersen [Vega y Lago, 1991a, 1991b]. Cada uno de estos ejemplos podría describir también el caso particular de núcleo esférico, pero el desarrollo de Boublik no es plenamente analítico y existen comprobadas evidencias sobre la dificultad del modelo de Barker y Henderson para describir datos de fluidos a baja temperatura o a densidades muy altas. La alternativa de Vega y colaboradores, podría ser más potente y capaz de reproducir ciertas colecciones de datos de simulación. Aun así, cabe hacer notar que se trata de un modelo complejo, y exige un complicado proceso de cálculo numérico. Su aplicación a un potencial esférico, simplificaría notablemente el proceso, el cual quedaría reducido a un modelo clásico WCA [Chandler y Weeks, 1970; Chandler y Andersen, 1971; Weeks, Chandler y Andersen, 1971], el cual tampoco muestra evidencias de ser superior a otros desarrollo perturbativos más recientes [Tang y Lu, 1993, 1996, 1997a, 1997b]

El planteamiento inicial y los objetivos a desarrollar en esta tesis, se encaminaron inicialmente sobre la base de subsanar estas carencias, es decir la de abordar el estudio teórico, con la mayor amplitud accesible, de fluidos con potencial de Kihara esférico.

Tal como se irá desarrollando en el Capítulo 2, en una primera fase se han realizado simulaciones de Monte Carlo cubriendo amplias zonas del diagrama de fases en todos los intervalos de interés para la temperatura y la densidad. Igualmente se han estudiado las correspondientes curvas de coexistencia líquido-vapor, incluyendo el cálculo de la tensión superficial de la interfase. Todas estas simulaciones se repitieron para diferentes valores del núcleo interno de Kihara, desde el caso en que este es igual a cero y se hace coincidente con el potencial de Lennard-Jones, hasta valores mucho más altos, que parecen necesitarse para realizar las predicciones del segundo coeficiente del virial de moléculas reales. Tales simulaciones servirán como punto de referencia para verificar el alcance de nuestras conjeturas teóricas, planteadas sobre distintos aspectos de la termodinámica de los sistemas de Kihara. La disponibilidad pública de estos datos, cubre también el importante vacío actualmente existente, ofreciendo de un banco de pruebas de carácter abierto para la predicción de múltiples propiedades termodinámicas de estos fluidos. De hecho, las colecciones de datos de simulación, básicamente presión y energía interna, pueden ser correlacionadas mediante ecuaciones analíticas multiparámetro, tipo MBWR y EOM [Jacobsen y Stewart, 1973; Schmidt y Wagner, 1985], ofreciendo muy pequeños

márgenes de desviación con respecto a la simulación, y de las que cabe esperar un buen comportamiento en la predicción de magnitudes derivadas, como la energía libre, capacidades caloríficas, entropía, etc.

En una segunda etapa se ha procedido al desarrollo teórico de una nueva ecuación de estado, de naturaleza perturbativa, para el sistema de Kihara con núcleo esférico. En el Capítulo 3, se hace un extenso análisis del procedimiento seguido y del formalismo teórico en que se basa, concretamente en un modelo de perturbaciones *MSA* (*mean spherical approximation*) para la función de distribución radial, el cual ha sido desarrollado por Tang y colaboradores [Tang y Lu, 1993]. El comportamiento de esta ecuación de estado, a nuestro modo de ver, de un excelente nivel, permite una descripción analítica y altamente verosímil de los resultados de simulación en prácticamente todas las regiones del diagrama de fases. Quedan superados casi todos los viejos defectos de los desarrollos perturbativos clásicos, como los de Barker y Henderson y el de Weeks, Chandler y Andersen, con ciertas dificultades para describir la región de baja temperatura y de densidades extremas (altas y bajas). Que esta nueva solución sea además completamente analítica y extensible a potenciales mucho más complejos que el de Lennard-Jones, es sin duda un hecho muy afortunado. Tan solo persiste una incómoda pérdida de exactitud en la región de coexistencia líquido-vapor, a temperaturas muy cercanas al punto crítico ($T \geq 0.85 T_c$), donde el formalismo que deriva de la *MSA* parece degradar sus predicciones mucho más rápidamente que otras teorías de perturbaciones. A todo ello le dedicaremos un detenido análisis en los Capítulos 3 y 4, sobre las ventajas e inconvenientes de esta vía. En cualquier caso, al discreto juicio del autor de esta tesis, si hace dos décadas cuando comenzó a interesarse por este tipo de problemas, en pleno auge de las teorías de perturbaciones *BH* y *WCA*, alguien le hubiera asegurado que tales cálculos tendrían las características presentadas, sin duda lo hubiera juzgado como delirante. Ahora es posible que esté en condiciones de creer afirmaciones aun más arriesgadas, ... tal vez en una ecuación de estado con base plenamente molecular.

Mientras tanto el avance práctico en el desarrollo de ecuaciones de estado para fluidos moleculares simples, también podría beneficiarse de estos desarrollos. En los Capítulos 4 y 5, presentamos la aplicación de la ecuación de estado para Kihara a la descripción de propiedades *PVT* de sustancias reales tales como CH_4 , CF_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_6H_6 , SF_6 , así como de una amplia serie de *n*-alcanos. Aquí el planteamiento es necesariamente más comedido, puesto que se persigue la descripción efectiva de fluidos reales mediante un potencial de Kihara esférico equivalente, pero podemos avanzar que los resultados obtenidos, al menos en sustancias simples, parecen comportarse ventajosamente con respecto a otras ecuaciones de estado conocidas, algunas de muy amplia difusión, tanto en el pasado como en el momento presente.

Finalmente el Capítulo 6 se enfoca hacia una perspectiva algo diferente, tal es la descripción mediante funcionales de energía libre de los complejos fenómenos de naturaleza interfacial que se producen en el equilibrio líquido-vapor. Desarrollamos en él, un modelo teórico de funcionales para sistemas inhomogéneos, el cual tiene ciertos elementos de originalidad en su enfoque inicial, y sobre todo, sus resultados finales se expresan mediante ecuaciones simples y bien fundamentadas teóricamente, con una buena potencialidad para ser aplicada a diferentes sistemas de dimensionalidad, simetría y condiciones de contorno muy amplias. Algunas de estas posibilidades han sido ya analizadas en esta tesis, y muchas otras están aun pendientes de estudios posteriores. En cualquier caso, sí hemos conseguido la predicción de resultados para sistemas teóricos de Kihara. Para tal fin, volvemos a

realizar un uso extenso del formalismo perturbativo *MSA* previamente desarrollado en los capítulos precedentes. Téngase en cuenta que la conexión entre los desarrollos perturbativos para fases homogéneas y la teoría de densidades funcionales para sistemas inhomogéneos, tienen una conexión muy sutil y no plenamente respaldada en un marco teórico más amplio, que englobe ambos casos. En general, tal conexión se realiza por procedimientos alternativos, cuya justificación a menudo descansa a posteriori, en la calidad de los resultados obtenidos. Nuestra apuesta es por una vía teórica, simplificada pero virtualmente correcta, en la que se conectan de forma natural los desarrollos perturbativos homogéneos e inhomogéneos, a través de las llamadas funciones de correlación directa.

Esta tesis, nace pues con la vocación de conseguir el desarrollo teórico de una termodinámica estadística centrada en el potencial de Kihara esférico, y a través de ella, buscar la descripción de las propiedades termodinámicas de fluidos reales, tanto de estructura molecular simple como en cadenas más complejas. Aun así, no entenderíamos que estas cuestiones puedan ser razonablemente resueltas, ni siquiera obteniendo buenos resultados numéricos, si antes no se han abordado, a través de la Física teórica, los principales aspectos que a nivel molecular determinan el comportamiento macroscópico de los fluidos. Conocer profundamente estos dominios de la Termoestadística, sus implicaciones profundas, y el alcance de las aproximaciones realizadas, son algunos de nuestros principales objetivos. Para ello, la tesis se ha estructurado en seis capítulos, complementarios entre sí, e inevitablemente correlacionados, algo que, a manera de resumen, puede visualizarse en el esquema conceptual que presentamos en la Fig. 1.4.

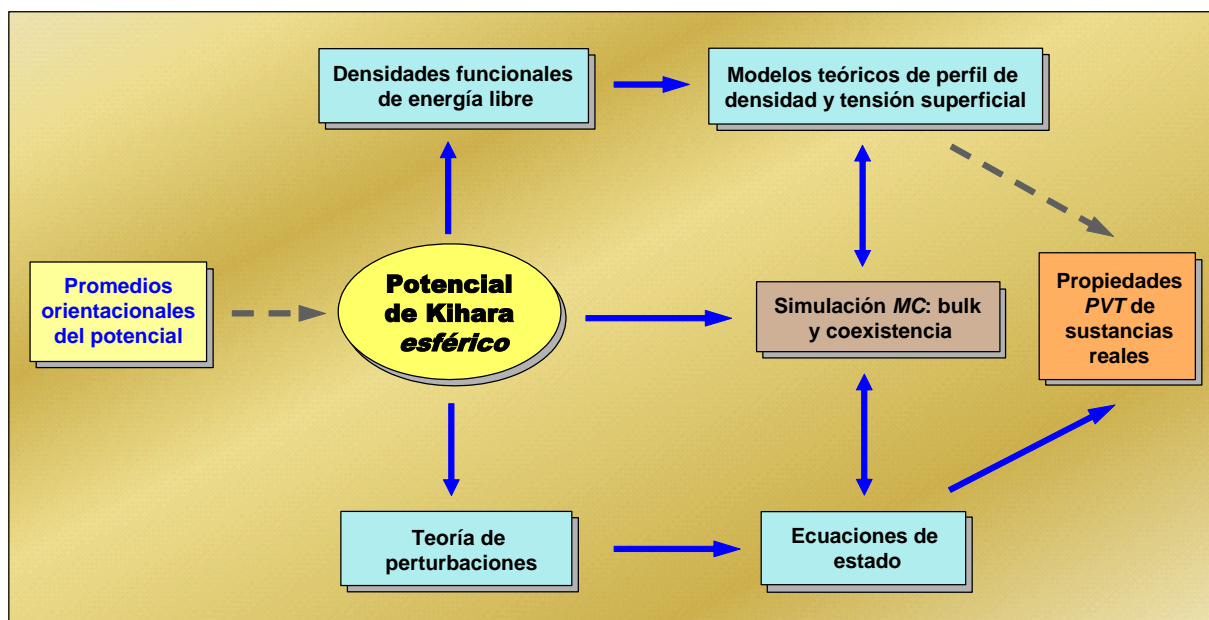


Figura 1.4: Esquema de interrelaciones entre algunos de los principales contenidos de esta tesis y de sus líneas de desarrollo.

Capítulo 2

ESTUDIO DE SIMULACIÓN POR MONTE CARLO DE FLUIDOS CON POTENCIAL DE KIHARA ESFÉRICO

“El orden no es una presión que se impone a la sociedad desde fuera, sino un equilibrio que se establece desde dentro”

José Ortega y Gasset, 1883-1955

2.1 Introducción

En el momento actual, los fundamentos teóricos de la Termodinámica Estadística están ya lo suficientemente bien establecidos como para permitir un cálculo razonablemente aproximado de una gran cantidad de propiedades macroscópicas de los sistemas reales, a partir de datos y características estrictamente microscópicas de las moléculas que componen dichos sistemas.

Para la realización de este cálculo, en general es posible disponer de una doble alternativa, ya que por una parte podemos recurrir a la función de partición, o equivalentemente a algún tipo de función de correlación, y por otra, también es posible acceder directamente a través del cálculo de un promedio de ciertas propiedades mecánicas, debidamente pesadas mediante una función de probabilidad termoestadística, y en cualquier caso, bajo las condiciones necesarias para verificar la hipótesis de ergodicidad, es decir, promedios temporales equivalentes a promedios configuracionales [*Hansen y McDonald, 2006*].

Aun así, para el cálculo de propiedades termodinámicas en sistema reales, incluso de moderada complejidad, el esfuerzo de cálculo requerido, no es en absoluto desdeñable. La termodinámica estadística de fluidos, hace un profuso uso de la resolución de ecuaciones integrales no lineales, diversas transformadas espaciales, integraciones multidimensionales, álgebra de complejos y conceptos de probabilidad matemática. En estas condiciones, la posibilidad de realizar cálculos analíticos, al menos hasta un nivel avanzado del proceso de solución, es ciertamente una quimera y con más frecuencia de la deseable, debe recurrirse a un elaborado diseño y posterior evaluación de una secuencia de métodos numéricos que de forma alternativa, resuelvan el problema planteado.

A la postre, la realización de cálculos sobre propiedades termodinámicas, queda en la práctica reducido a un comparativamente pequeño grupo de especialistas, capaces de abordar estos cálculos, y en general siempre de forma puntual, ya que no suele ser fácil la estandarización de estos procedimientos. La industria, que quizás debiera ser uno de los principales beneficiarios finales de la predicción de propiedades termodinámicas, queda desde luego descartada de este ámbito de aplicaciones, ya que en absoluto son posibles los cálculos en tiempo real y con sustancias o condiciones físicamente cambiantes. En el ámbito técnico-industrial, habitualmente se opta por el uso de modelos altamente simplificados y fáciles de manejar, que obligatoriamente deben ser mejorados mediante el uso de correlaciones empíricas basadas en hechos experimentales. De esta forma se consigue realizar estimaciones de propiedades en un intervalo de incertidumbre, que al menos es asumible dentro de los márgenes de diseño, si bien los fundamentos teóricos son muy escasos y los procedimientos no son directamente exportables a otros sistemas. Es quizás una solución práctica a problemas concretos, pero en definitiva un camino sin salida para el desarrollo teórico-conceptual, y por tanto debe ser evaluado en otro contexto.

Con frecuencia, cuando el cálculo teórico-numérico se hace tan complicado, podría no llegar a

competir ventajosamente, ni en tiempo de cálculo, ni en líneas de programación, con otro gran bloque de procedimientos actualmente disponibles, a los cuales nos referiremos genéricamente como *métodos de simulación por ordenador*. Esta nueva estrategia, que con el suficiente poder de cálculo podría proporcionar una solución arbitrariamente próxima al resultado exacto, se plantea fundamentalmente a través de dos procedimientos generales: el método de Dinámica Molecular (*DM*) y el método de Monte Carlo (*MC*).

En el primero, se simulan las trayectorias del conjunto de moléculas que componen el sistema mediante la solución numérica de las ecuaciones del movimiento de Newton. Las propiedades relevantes se calculan entonces como un promedio temporal de las propiedades mecánicas adecuadas. El método de Monte Carlo, por el contrario, es algo más abstracto, ya que se limita a muestrear al azar un conjunto de configuraciones representativas del sistema, sin que haya en principio ninguna relación dinámica entre unas y otras. En modo figurado, el método de Dinámica Molecular produce una “película” de la evolución del sistema, mientras que en el método de Monte Carlo, se extrae un gran conjunto de “fotogramas” aislados, y escogidos al azar.

Queda claro, por tanto, que el método de Monte Carlo no proporciona información dinámica sobre el sistema. Sin embargo, cuando se estudian solo las propiedades estáticas, el método de Monte Carlo suele ser preferible. El motivo es que el muestreo de un espacio configuracional complicado, puede hacerse de modo más eficiente. En efecto, con frecuencia los fenómenos dinámicos se producen a escalas temporales que abarcan varios órdenes de magnitud y la superficie de energía potencial en la que se mueven las partículas de simulación, esta formada por mínimos separados entre sí por grandes barreras de potencial. Si nos planteamos estudiar el sistema mediante Dinámica Molecular, nos veremos ante la necesidad de calcular la dinámica del sistema en el interior de un mínimo relativo de potencial durante una gran cantidad de ciclos de simulación antes de conseguir superar la barrera de potencial y poder muestrear adecuadamente los restantes mínimos, en principio, igualmente representativos.

Por el contrario, el método de Monte Carlo permite congelar los grados de libertad asociados a movimientos muy localizados (por ejemplo, la flexión de un ángulo de enlace) sin que esto tenga efecto sobre grados de libertad menos restringidos (como la torsión o el desplazamiento). Igualmente, la posibilidad de realizar movimientos sin ninguna base física, permite generar cambios conformacionales relativamente grandes en un solo paso, desplazando el sistema de un mínimo de potencial a otro, sin mayores dificultades.

En este capítulo se explican los fundamentos del método de Monte Carlo, que ha sido ampliamente utilizados en esta tesis para el cálculo de distintas propiedades termodinámicas de sistemas condensados, tanto en la región de fase única como en la de equilibrio líquido-vapor. El enfoque es bastante general, sin entrar en detalles metodológicos que se explican en otras referencias especializadas bien conocidas [Allen y Tildesley, 1987; Frenkel y Smit, 1996].

En la primera sección se hace una introducción general a la integración y simulación de Monte Carlo, incluyendo los fundamentos básicos del algoritmo de Metropolis [Metropolis, Rosenbluth, Rosenbluth, Teller y Teller, 1953] para el muestreo de variables aleatorias a partir de una función de

densidad de probabilidad; en la segunda sección se exponen algunos de los procedimientos operacionales que se han elegido para implementar el método de Monte Carlo en los colectivos NVT y NPT; se describen a continuación los procedimientos de cálculo desarrollados para las correcciones de largo alcance por truncamiento del potencial, tanto en sistemas homogéneos como inhomogéneos, las cuales han sido específicamente aplicadas al potencial de Kihara esférico; en un quinto apartado, se describe un detallado estudio sobre la forma de calcular la tensión interfacial a partir de muestreos de Monte Carlo, y finalmente, se cierra el capítulo con la descripción de los estudios de simulación que hemos llevado a cabo sobre el sistema Kihara.

2.2 Fundamentos teóricos de la simulación de Monte Carlo

2.2.1 Integración de Monte Carlo: *muestreo bruto*

Consideremos una integral monodimensional, de límites finitos y buen comportamiento en la función integrando

$$F = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx \quad (2.1)$$

la cual puede ser reescrita, incluyendo una cierta función densidad de probabilidad $\rho(x)$, en principio arbitraria [Allen y Tildesley, 1987]

$$F = \int_{x_1}^{x_2} \left[\frac{f(x)}{\rho(x)} \right] \rho(x) dx \quad (2.2)$$

Si elegimos al azar un conjunto de τ valores de prueba de la variable x , comprendidos en el intervalo de integración

$$x_1 \leq \xi_\tau \leq x_2 \quad (2.3)$$

el valor de la integral F podrá ser evaluado como un promedio de los valores del integrando para todos los τ valores de prueba

$$F = \left\langle \frac{f(\xi_\tau)}{\rho(\xi_\tau)} \right\rangle = \frac{1}{\tau} \sum_{k=1}^{\tau} \frac{f(\xi_k)}{\rho(\xi_k)} \quad (2.4)$$

Un simple caso particular, que puede ser aplicable, es elegir como función de distribución uniforme, la constante

$$\rho(x) = \frac{1}{x_2 - x_1} = cte \quad x_1 \leq x \leq x_2 \quad (2.5)$$

de forma tal que la integral pueda ser estimada como

$$F = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx = \int_{x_1}^{x_2} \left[\frac{f(x)}{\rho(x)} \right] \rho(x) dx = \int_{x_1}^{x_2} \left[\frac{f(x)}{1/(x_2 - x_1)} \right] \frac{1}{(x_2 - x_1)} dx \quad (2.6)$$

$$F = \left\langle \frac{f(\xi_\tau)}{\rho(\xi_\tau)} \right\rangle = \frac{1}{\tau} \sum_{k=1}^{\tau} \frac{f(\xi_k)}{1/(x_2 - x_1)} \quad (2.7)$$

$$F = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx = \frac{(x_2 - x_1)}{\tau} \sum_{k=1}^{\tau} f(\xi_k) \quad (2.8)$$

Este procedimiento de integración numérica, no resulta en general competitivo con otros algoritmos *tipo cuadratura*, al menos en una dimensión, ya que la obtención de resultados con exactitud equivalente, requieren en el caso de Monte Carlo, una abrumadora cantidad de estimaciones de la función. Sin embargo para casos de integración multidimensional, comienza a ser mucho más ventajosa, y en la práctica, cuando el número de dimensiones es extraordinariamente grande, como en los estudios de termoestadística, la única que puede plantearse con éxito. Una simple generalización de las ideas presentadas, nos llevaría a considerar una expresión semejante a la de la ec. 2.8

$$F = \int_{V_1} \int_{V_2} \cdots \int_{V_N} f(r_1, r_2, \dots, r_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N = \frac{\Omega}{\tau} \sum_{k=1}^{\tau} f(\xi_k) \quad (2.9)$$

para un recinto multidimensional en el que se verifique

$$\xi_k \in \{V_1 \cup V_2 \cup \dots \cup V_N\} \quad (2.10)$$

y

$$\Omega = \int_{V_1} d\vec{r}_1 \int_{V_2} d\vec{r}_2 \cdots \int_{V_N} d\vec{r}_N \quad (2.11)$$

El error asociado a este tipo de cálculos, puede ser estimado mediante la fluctuación de medias cuadráticas, tal que [Press, Teukolsky, Vetterling y Flannery, 1992]

$$S_{\langle f \rangle} = \Omega \sqrt{\frac{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}{\tau}} \quad (2.12)$$

donde

$$\langle f \rangle = \frac{1}{\tau} \sum_{k=1}^{\tau} f(\xi_k) \quad \langle f^2 \rangle = \frac{1}{\tau} \sum_{k=1}^{\tau} f^2(\xi_k) \quad (2.13)$$

resultando finalmente

$$S_{\langle f \rangle} = \frac{\Omega}{\tau} \sqrt{\left[\sum_{k=1}^{\tau} f^2(\xi_k) - \frac{1}{\tau} \left(\sum_{k=1}^{\tau} f(\xi_k) \right)^2 \right]} \quad (2.14)$$

Como es sabido, la propiedad clave en la Termodinámica Estadística es la función de partición Z_{NVT} . Sin embargo, una vez resuelta la integración inmediata sobre los momentos cinéticos, el verdadero problema se centra en el cálculo de la integral de configuración Q_{NVT}

$$Q_{NVT} = \int \dots \int e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (2.15)$$

Desafortunadamente, la resolución numérica de esta integral constituye un problema inabordable para cualquier modelo realista de potencial. Esto es debido, en primer lugar, a la elevadísima dimensionalidad de la integral y en segundo lugar a las grandes discontinuidades que presenta el integrando.

Consideremos por ejemplo que, una integral de configuración para un sistema de tan solo 100 partículas, encerradas en un pequeño dominio tridimensional, tendría 300 variables. Abordar esta integral mediante la regla de Simpson con, digamos 10 interpolaciones por cada variable, requeriría la escalofriante cifra de 10^{300} evaluaciones de la función integrando. En estas condiciones una integración de Monte Carlo, mediante la expresión

$$Q_{NVT} \simeq \frac{V^N}{\tau} \sum_{k=1}^{\tau} e^{-\beta U(\vec{r}_1^k, \dots, \vec{r}_N^k)} \quad (2.16)$$

será mucho más ventajosa. Más aún, resulta conocida la enorme complejidad que presenta el integrando de la integral de configuración, el cual se comporta de forma abrupta, con regiones de máximos muy localizados y extensas regiones de probabilidad prácticamente nula. Ello nos obligaría necesariamente a realizar un muestreo muy fino del espacio configuracional. Debido a esta dificultad, los métodos de simulación a través de integraciones de Monte Carlo, se reservan generalmente al cálculo de propiedades mecánicas, dependientes de las coordenadas temporales, tales como la presión,

la energía interna, etc., evitando explícitamente el cálculo de la integral de configuración.

Aun así, puede comprobarse que podrían seguir requiriéndose del orden de 10^{300} evaluaciones de la función para alcanzar resultados razonables. Es por ello que, con el método de *muestreo bruto* de la integral, eligiendo al azar las coordenadas de prueba, una gran parte de estos valores apenas tendrán una contribución significativa al promedio. Es por tanto un esfuerzo desperdiciado. Si pudiéramos seleccionar de antemano aquellas configuraciones que más contribuyen a la integral, podríamos aproximar su valor con una cantidad considerablemente menor de evaluaciones y una minimización del error.

2.2.2 Integración de Monte Carlo: *método de muestreo significativo*

Esta segunda alternativa, que habitualmente es conocida como *método de muestreo significativo* (traducción del término inglés, *importance sampling*), elige valores de prueba de una distribución no uniforme, previamente seleccionados para maximizar su contribución al promedio. En definitiva, los puntos ζ_k del espacio configuracional, no se eligen estrictamente al azar, sino de acuerdo a la densidad de probabilidad del sistema.

Queda, pues, claro, que el método de *muestreo significativo* es deseable en todos aquellas casos en los que la función de densidad de probabilidad es una función con grandes discontinuidades. Sin embargo, el muestreo de puntos al azar de acuerdo a una densidad de probabilidades no es un asunto trivial, y mucho menos en el caso de la Termodinámica Estadística, ya que en general esta es difícilmente computable. Por ejemplo, la función de densidad de probabilidad del colectivo canónico, es

$$P_{NVT}(r_1, \dots, r_N) = \frac{e^{-\beta U(r_1, \dots, r_N)}}{\int \dots \int e^{-\beta U(r_1, \dots, r_N)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N} \quad (2.17)$$

El denominador de esta ecuación resulta ser la propia integral de configuración Q_{NVT} , cuyo cálculo, como ya se comentó anteriormente, es un problema inabordable. De hecho, si se conociese un método satisfactorio para la evaluación de la integral de configuración, no habría necesidad alguna de determinar las propiedades termodinámicas mediante métodos de simulación.

Parecería por tanto que al introducir el método de muestreo significativo, el problema se ha reformulado inútilmente. En cualquier caso, como ya es bien conocido, un sistema termodinámico sometido a las restricciones de que las variables N, V, T permanezcan constantes (colectivo canónico), alcanza su equilibrio cuando la energía libre de Helmholtz se hace mínima

$$A = E - TS = \min \quad (2.18)$$

Por tanto, de todo el espacio fásico $\{r_1, \dots, r_N, p_1, \dots, p_N\}$ accesible por el sistema, habrá una cierta región que sea compatible con este requerimiento, en la cual sería conveniente realizar el muestreo de Monte Carlo. Sin embargo en la probabilidad termodinámica de la ec. 2.17, no aparecen las variables A y S , por lo que el recinto fásico de mínima energía libre, sigue siendo esencialmente desconocido.

Difícilmente puede llevarse a cabo un muestreo significativo, si ni siquiera es conocido el recinto donde se maximiza la probabilidad. Más aún, sabemos que tampoco permanece perfectamente definido a causa de la existencia de fluctuaciones termodinámicas. Aun así, la energía libre se relaciona con la función de partición clásica del sistema según

$$A = -kT \ln Q_{NVT} = -NkT \ln z_{trans}(V, T) - kT \ln \frac{\int \dots \int e^{-\beta U(r_1, \dots, r_N)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{V^N} \quad (2.19)$$

de donde resulta inmediato inferir que el valor mínimo en la energía libre, se alcanzará para aquellas regiones donde también sea mínima la energía configuracional del sistema

$$A = \min \quad \rightarrow \quad U(r_1, \dots, r_N) = \min \quad (2.20)$$

En la próxima sección veremos que realmente es posible diseñar un método para muestrear puntos a partir de una densidad de probabilidad sin necesidad de que esté normalizada, o en el caso particular de la Termodinámica Estadística, sin necesidad de conocer la integral de configuración.

2.2.3 Método de Metropolis en el Colectivo Canónico

Como hemos mencionado con anterioridad, el cálculo del valor medio de una propiedad mecánica sopesada termodinámicamente, requiere resolver el cociente de dos integrales independientes

$$\int \dots \int F(r_1, \dots, r_N) P^{(N)}(r_1, \dots, r_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = \frac{\int \dots \int F(r_1, \dots, r_N) e^{-\beta U(r_1, \dots, r_N)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{\int \dots \int e^{-\beta U(r_1, \dots, r_N)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N} \quad (2.21)$$

pero no resulta nada sencillo realizar estimaciones correctas de ninguna de ellas por separado. Es bien conocido que este tipo de integrandos se anulan muy rápidamente, salvo en aquellas regiones donde el valor de la energía sea suficientemente pequeña. Parece por tanto una situación idónea para la aplicación de los *métodos de muestreo significativo*, siempre y cuando podamos calcular la integral del denominador.

Metropolis et al (1953) desarrollaron una potente alternativa, observando que el cociente de las probabilidades correspondientes a dos configuraciones concretas del colectivo canónico

$$\frac{P_{\lambda}^{(N)}(\{r_1, \dots, r_N\}_{\lambda})}{P_{\nu}^{(N)}(\{r_1, \dots, r_N\}_{\nu})} = \frac{e^{-\beta U(\{r_1, \dots, r_N\}_{\lambda})} / Z_{NVT}}{e^{-\beta U(\{r_1, \dots, r_N\}_{\nu})} / Z_{NVT}} = e^{-\beta [U(\{r_1, \dots, r_N\}_{\lambda}) - U(\{r_1, \dots, r_N\}_{\nu})]} = e^{-\beta U_{\lambda\nu}} \quad (2.22)$$

es independiente de este denominador. Podemos así plantearnos una suma de etapas, en la que se determine la probabilidad de acceder a una nueva configuración $\{\lambda\}$, desde una configuración precedente $\{\nu\}$.

Este método particular puede englobarse dentro de lo que técnicamente se denomina con más generalidad, *cadena de Markov*. Bajo este nombre se contemplan secuencias de procesos estocásticos generalizados (evolución aleatoria), cuya probabilidad en una etapa intermedia, no depende de su historia evolutiva previa (podría en cualquier caso depender del estado del sistema que esté asociado a cada etapa). Pese a la generalidad y diversidad de propiedades con las que pueden manifestarse las *cadena de Markov*, por lo que respecta a los procesos de simulación en Termodinámica Estadística de fluidos, puede argumentarse que las cadenas con interés, serán aquellas con memoria de un solo paso (monopaso) y que además sean de naturaleza ergódica, aperiódica, estacionaria (reversibilidad microscópica) y de probabilidad normalizada.

Con las características que acabamos de presentar, puede demostrarse [Allen y Tildesley, 1987; Díaz Peña, 1979] que la *cadena de Markov*, para el muestreo termodinámico de MC, debe construirse de acuerdo a las siguientes restricciones:

- Si actualmente nos encontramos en el estado i -ésimo, y llamamos p_{ij} a la probabilidad de que el siguiente estado elegido sea el j -ésimo (probabilidad de monopaso), debe verificarse que

$$p_{ij} \geq 0 \quad \forall (i, j) \in [1, 2, \dots, m] \quad \sum_{j=1}^m p_{ij} = 1 \quad \forall i \in [1, 2, \dots, m] \quad (2.23)$$

- La matriz de transición $\{p_{ij}\}$ se construye según

$$\left\{ \begin{array}{l} i \neq j \rightarrow p_{ij} = \begin{cases} a_{ij} = cte & \rightarrow U_j \leq U_i \\ a_{ij} e^{-\beta(U_j - U_i)} & \rightarrow U_j > U_i \end{cases} \\ i = j \rightarrow p_{ii} = 1 - \sum_{i \neq j} p_{ij} \end{array} \right. \quad (2.24)$$

donde a_{ij} son los elementos de una matriz estocástica simétrica, de elementos no negativos y filas normalizadas

$$\sum_{j=1}^m a_{ij} = 1 \quad (2.25)$$

Metropolis et al, también establecieron las reglas prácticas de un algoritmo operacional para facilitar la implementación del cálculo de promedios termodinámicos en un fluido mediante *cadena de Markov*, las cuales pueden resumirse en las siguientes etapas:

- Se elige al azar, con probabilidad $(1/N)$, una de las partículas de la muestra, llamémosle *k-ésima*. Puede ser incluso más eficaz, mover secuencialmente todas las partículas de la muestra en cada ciclo de simulación.
- Se desplaza la posición aleatoriamente en el espacio de dicha partícula, obteniéndose así una nueva configuración de prueba para el sistema
- Se calcula la energía del nuevo estado y se compara con la del anterior, construyéndose el siguiente criterio de aceptación:
 - » si $U_{\text{new}} \leq U_{\text{old}}$, se acepta la nueva configuración, pasando a formar parte del promedio de Monte Carlo.
 - » si $U_{\text{new}} > U_{\text{old}}$, se acepta la nueva configuración solo si se cumple la condición $e^{-\beta(U_{\text{new}} - U_{\text{old}})} > \xi$, siendo ξ un número aleatorio generado en el intervalo $[0,1]$

En resumidas cuentas, el uso de una *cadena de Markov* reemplaza el comprometido cálculo de valores medios de una propiedad, en el que cada una de las m configuraciones está pesada por su propia probabilidad intrínseca, mediante el cociente

$$\langle F \rangle = \sum_{k=1}^m p_k F_k = \frac{\frac{1}{m} \sum_{k=1}^m \{F(r_1, \dots, r_N)\}_k e^{-\beta \{U(r_1, \dots, r_N)\}_k}}{\frac{1}{m} \sum_{k=1}^m e^{-\beta \{U(r_1, \dots, r_N)\}_k}} \quad (2.26)$$

por este otro

$$\langle F \rangle = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m \{F(r_1, \dots, r_N)\}_k \quad (2.27)$$

más ventajoso, en el que se promedian directamente m estados, dándole igual peso a cada uno de ellos,

ya que han sido previamente preseleccionados.

2.2.4 Generalización del método de Metrópolis a otros colectivos

El método originalmente desarrollado por Metrópolis et al, fue estrictamente pensado para el colectivo canónico, con distribuciones de probabilidad de tentativa (ensayo de nuevas configuraciones) de carácter uniforme. En la actualidad este procedimiento ya ha sido elegantemente generalizado a otros colectivos y alternativas de muestreo más sofisticadas, entre ellas las que se plantean con sesgo a priori (en inglés *configurational bias*), permitiendo una mejor selección de regiones energéticamente favorables en sistemas con superficies de energía potencial muy complicadas (equilibrios multifásicos, cadenas poliméricas, etc.).

Sin ánimo de presentar aquí un desarrollo exhaustivo del problema, para tal fin puede recurrirse a [Kalos y Whitlock, 2008], baste con indicar que los movimientos de *Monte Carlo* en el espacio de configuraciones y variables del sistema, son tales que definido un estado actual, al que denominaremos con la etiqueta “*o*”, y que actuará como origen de cualquier movimiento posterior, podremos encontrar un nuevo estado, denotado por “*n*”, que actuará como estado de prueba o tentativa de una probable configuración de interés en el sistema de muestreo. Para ello tendremos que definir una regla o probabilidad generalizada de aceptación de nuevos movimientos en nuestro sistema, tal que

$$A(o|n) = \min\left(1, \frac{T(n|o)}{T(o|n)} \frac{P_n}{P_o}\right) \quad (2.28)$$

donde $T(i|j)$ es la distribución de probabilidad de las tentativas empleadas y P_k la probabilidad termodinámica en el colectivo de trabajo (Canónico, Gran Canónico, etc.). Además, puesto que $T(i|j)$ es esencialmente de libre asignación, la opción más simple consistirá en hacerla simétrica, de forma que la regla propuesta en la ec. 2.28 pasará a ser

$$A(o|n) = \min\left(1, \frac{P_n}{P_o}\right) \quad (2.29)$$

Colectivo Canónico

En condiciones donde se mantienen constantes el número de partículas (N) del sistema, el volumen (V) y la temperatura (T), estaremos ante lo que llamamos Colectivo Canónico o NVT , cuya función de

probabilidad termoestadística corresponde a

$$P_{NVT}(r_1, \dots, r_N) = \frac{e^{-\beta U(r_1, \dots, r_N)}}{\int \dots \int e^{-\beta U(r_1, \dots, r_N)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N} \quad (2.30)$$

y la probabilidad de aceptación con tentativa simétrica, equivalente al conjunto de reglas de la ec. 2.29 del epígrafe anterior, puede ser escrita como

$$A(n|o) = \min\left(1, e^{-\beta[U(n) - U(o)]}\right) \quad (2.31)$$

Colectivo isotérmico-isobárico

Otro colectivo de especial relevancia en el estudio de sistemas termodinámicos, y del cual también hacemos uso en esta tesis, es el NPT o *isotérmico-isobárico*, donde además del número de partículas y de la temperatura, también se mantiene constante la presión (P), siendo el volumen el que fluctúa. La densidad de probabilidad para este colectivo es

$$P_{NPT}(r_1, \dots, r_N, V) = \frac{e^{-\beta[PV - U(r_1, \dots, r_N)]}}{\int \dots \int e^{-\beta[PV - U(r_1, \dots, r_N)]} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N dV} \quad (2.32)$$

El muestreo de *Monte Carlo* en este colectivo, debería por tanto consistir en cambios tentativos de volumen, simultaneado con el muestreo de las posiciones y conformaciones de las moléculas. Sin embargo, en la práctica este procedimiento tendría el inconveniente de que, ante un aumento de volumen, tendríamos la posible aparición de huecos vacíos en los bordes del sistema, mientras que al disminuirlo, sin cambiar las posiciones de las moléculas sería inevitable que las paredes chocasen con las mismas, dando lugar a configuraciones tentativas inaceptables.

Por este motivo, resulta mucho mas apropiado acoplar la variable volumen con el vector posición de las moléculas, de tal modo que los cambios tentativos del volumen estén coordinados con expansiones o contracciones simultaneas de sus las posiciones. Este objetivo se consigue siguiendo el sencillo pero ingenioso método propuesto por Wood [Wood, 1967, 1970], uno de los primeros autores en extender el algoritmo de Metropolis et al., a otros colectivos distintos al NVT. La idea consiste en reducir el vector que describe las conformaciones moleculares (q) mediante el volumen del sistema, que por lo general se considera como una caja cúbica con aristas de longitud L . Así pues, se introduce el vector s , definido como

$$\vec{s} = \frac{\vec{q}}{L} \quad (2.33)$$

Para expresar la densidad de probabilidad del colectivo NPT en términos de la variable reducida s , no basta con sustituirla por q , sino que hay que aplicar el teorema fundamental de cambio de variable en densidades de probabilidad, según el cual, la densidad de probabilidad de una variable x está relacionada con la densidad de probabilidad de la variable compuesta $y(x)$ de acuerdo a la siguiente relación [Press, Teukolsky, Vetterling y Flannery, 1992]

$$P[y(x)] = P(x) \left| \frac{dx}{dy(x)} \right| \quad (2.34)$$

De esta forma, la densidad de probabilidad del colectivo NPT, expresada como función del volumen y las coordenadas reducidas s , se transforma en

$$P_{NPT}(s_1, \dots, s_N, V) = \frac{V^N e^{-\beta[PV - U(s_1, \dots, s_N)]}}{\int \dots \int e^{-\beta[PV - U(s_1, \dots, s_N)]} d\vec{s}_1 \dots d\vec{s}_N dV} \quad (2.35)$$

donde, naturalmente, el factor V^N surge como resultado del cambio de variables $q \rightarrow s$. En la implementación mas frecuente del método de simulación de Monte Carlo en el colectivo NPT, el muestreo del conjunto de variables del sistema, $\{s_N, V\}$, se realiza mediante la sucesión de una serie completa de ciclos, cada uno de los cuales esta constituido por un muestreo de la variable V , seguido de un muestreo del conjunto de coordenadas s_N .

El muestreo de V se suele realizar utilizando una distribución tentativa simétrica, en la que se escoge una probabilidad de variación de volumen de acuerdo a una distribución uniforme del tipo

$$P(V + \Delta V | V) = \begin{cases} \frac{1}{2\Delta V_{\max}} & \rightarrow \Delta V \in (-\Delta V_{\max}, \Delta V_{\max}) \\ 0 & \rightarrow \Delta V \notin (-\Delta V_{\max}, \Delta V_{\max}) \end{cases} \quad (2.36)$$

Para esta clase de cambios, la probabilidad de aceptación viene dada por la siguiente expresión

$$A(n | o) = \min \left(1, e^{-\beta P[V(n) - V(o)] - \beta[U(n) - U(o)] + N \ln[V(n)/V(o)]} \right) \quad (2.37)$$

la cual lleva implícita generar un cierto incremento de volumen ΔV y calcular a continuación el tamaño de arista según la relación $L = (V + \Delta V)^{1/3}$, la cual nos servirá para escalar las posiciones de las partículas según la ec. 2.33.

2.3 Implementación práctica de la simulación de Monte Carlo

2.3.1 Dinámica clásica de un sistema de N partículas

Puede demostrarse que un conjunto de partículas clásicas que se mueven bajo la influencia de un campo central conservativo, verifican el llamado *Teorema del Virial*. Para deducirlo y analizar detenidamente sus implicaciones, podemos partir de las ecuaciones del movimiento de Newton [Goldstein, 1990]

$$m_i \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i = \vec{F}_i \rightarrow m_i \frac{d}{dt} \vec{v}_i = \vec{F}_i \rightarrow \frac{d}{dt} \vec{p}_i = \vec{F}_i \quad (2.38)$$

y definir una magnitud G_N , asociada a las posiciones e impulsos de las partículas del sistema

$$G_N = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{p}_i \quad (2.39)$$

y cuya derivada temporal es

$$\frac{dG_N}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{d}{dt} \vec{r}_i \cdot \vec{p}_i + \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \frac{d}{dt} \vec{p}_i \quad (2.40)$$

El primero de los términos de la ec. 2.40, puede ser relacionado con la energía cinética total K_N

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{d}{dt} \vec{r}_i \right) \cdot \vec{p}_i = \sum_{i=1}^N \left(\frac{d}{dt} \vec{r}_i \right) m_i \left(\frac{d}{dt} \vec{r}_i \right) = \sum_{i=1}^N m_i \left(\frac{d}{dt} \vec{r}_i \right)^2 = \sum_{i=1}^N 2 K_i = 2 K_N \quad (2.41)$$

mientras que el segundo, haciendo uso de la ecuación de Newton, se corresponde con

$$\sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \frac{d}{dt} \vec{p}_i = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \quad (2.42)$$

de forma que tengamos

$$\frac{dG_N}{dt} = 2 K_N + \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \rightarrow \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{p}_i = 2 K_N + \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \quad (2.43)$$

Cada una de las coordenadas de posición de las partículas, evolucionan como una función del tiempo

$$\vec{r}_i = \vec{r}_i(t) \quad (2.44)$$

de forma que podemos plantearnos la aplicación de promedios temporales, denotados por $\langle \rangle_t$, a las expresiones anteriormente deducidas

$$\left\langle \frac{dG_N(t)}{dt} \right\rangle_t = \langle 2K_N(t) \rangle_t + \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i(t) \vec{F}_i(t) \right\rangle_t \quad (2.45)$$

donde

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{dG_N(t)}{dt} dt = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau 2K_N(t) dt + \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \sum_{i=1}^N \vec{r}_i(t) \vec{F}_i(t) dt \quad (2.46)$$

Puede demostrarse que la función $G_N(t)$ permanece finita, incluso para tiempos arbitrariamente grandes, por lo que el primero de estos términos se anulará

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{dG_N(t)}{dt} dt = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} [G_N(\tau) - G_N(0)] = 0 \quad (2.47)$$

y, en consecuencia, se deduce que

$$\langle 2K_N(t) \rangle_t = - \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i(t) \vec{F}_i(t) \right\rangle_t \rightarrow \langle K_N(t) \rangle_t = - \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i(t) \vec{F}_i(t) \right\rangle_t \quad (2.48)$$

expresión que es conocida como *teorema del virial* clásico.

Para un gas de N átomos no interaccionantes, puede ser también deducido el *principio de equipartición de la energía*, según el cual la energía cinética y la temperatura se relacionan mediante

$$\langle K_N(t) \rangle_t = \frac{3}{2} NkT \quad (2.49)$$

Por otra parte, el término que incluye el sumatorio de fuerzas, puede ser explicitado en dos contribuciones. Una de ellas incluirá la interacción de cada partícula con las paredes del recipiente, que se es entendida como una colisión elástica entre cuerpos rígidos, y puede demostrarse que es igual

a

$$-\frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i(t) \vec{F}_i(t) \right\rangle_{ext} = \frac{3}{2} PV \quad (2.50)$$

y otra que incluye las fuerzas internas de interacción entre las propias partículas

$$\langle K_N(t) \rangle_t = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i(t) \vec{F}_i(t) \right\rangle_t \quad (2.51)$$

De esta forma

$$\frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} PV - \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i(t) \vec{F}_i(t) \right\rangle_{int} \quad (2.52)$$

y como las fuerzas intermoleculares, derivan de un potencial de interacción $U(r_1, \dots, r_N)$

$$\frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} PV + \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i(t) \vec{\nabla}_i U[\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t)] \right\rangle_t \quad (2.53)$$

Una última consideración puede realizarse a este respecto, y es la aplicación de la *hipótesis ergódica*. Pese a no ser estrictamente demostrable, cabe sospechar que las cantidades mecánicas del sistema, presentan una equivalencia práctica de sus promedios temporales $\langle \rangle_t$ y configuracionales, denotados simplemente por $\langle \rangle$. De esta forma el promedio temporal sobre grandes tiempos de evolución, puede resultar equivalente al promedio sobre una gran cantidad de configuraciones accesibles por el sistema

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i(t) \vec{\nabla}_i U[\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t)] \right\rangle_t = \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \vec{\nabla}_i U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right\rangle \quad (2.54)$$

teniendo así, finalmente un análogo configuracional para la ec. 2.53

$$\frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} PV + \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \vec{\nabla}_i U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right\rangle \quad (2.55)$$

2.3.2 Promedios de variables mecánicas

Estas mismas ideas pueden ser aplicadas a la obtención de promedios termodinámicos de la energía interna y el virial de un sistema de partículas.

Energía interna configuracional

La energía total de interacción (energía configuracional) en un sistema de partículas, admitiendo la aditividad por pares de las interacciones, es la suma de todas las interacciones posibles, es decir $N(N-1)/2$, entre parejas de partículas

$$U(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N u(r_i, r_j) \quad (2.56)$$

Por tanto, su valor medio en un colectivo canónico, vendrá dado por

$$\langle U \rangle = \frac{\int \dots \int \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N u(r_i, r_j) e^{-\beta U(r_1, \dots, r_N)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{\int \dots \int e^{-\beta U(r_1, \dots, r_N)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N} \quad (2.57)$$

y podrá calcularse en una simulación de Monte Carlo como el promedio simple de todas las m configuraciones que resulten aceptables

$$\langle U \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N u(r_i, r_j) \right\rangle = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N u(r_i, r_j) \right\}_k \quad (2.58)$$

Presión

Una inmediata reordenación de los resultados obtenidos para el *Teorema del Virial* en la ec. 2.55, aplicado a un sistema de partículas encerradas en un recipiente rígido, nos llevaría a las expresiones

$$PV = NkT - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_i U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right\rangle \quad (2.59)$$

$$\langle P \rangle = \frac{NkT}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_i U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right\rangle \quad (2.60)$$

para que, de nuevo al considerar la condición de aditividad por pares, proporcionaría

$$\langle P \rangle = \frac{NkT}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_i u(r_i, r_j) \right\rangle \quad (2.61)$$

y que mediante el muestreo de Monte Carlo, pasaría a ser calculada como

$$\langle P \rangle = \frac{NkT}{V} - \frac{1}{3V} \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N w(r_i, r_j) \right\}_k \quad (2.62)$$

donde se ha definido por simplificar, el llamado *virial de fuerzas* $w(r)$, tal que

$$w(r_i, r_j) = \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_i u(r_i, r_j) \quad (2.63)$$

que en condiciones homogéneas pasa a ser

$$w(r_i, r_j) = r_i \frac{d}{dr_i} u(r_i, r_j) \quad (2.64)$$

2.4 Correcciones de largo alcance

2.4.1 Potenciales truncados

El núcleo principal de cualquier programa de simulación de fluidos moleculares, es siempre el cálculo de la energía potencial y/o del virial de las partículas del sistema en cada una de las configuraciones particulares por las que atraviesa. Trabajando siempre bajo la hipótesis de aditividad por pares de las interacciones entre partículas atómicas, tendremos que hacer frente al cálculo de los sumatorios de las ecs. 2.58 y 2.62, con $N(N-1)/2$ interacciones analizadas.

Ya que un programa de simulación de MC típico, podría ejecutarse, por ejemplo, sobre una muestra de 500 partículas durante 10^6 ciclos en los que todas las partículas son desplazadas, de acuerdo con la

ec. 2.58, llegaríamos a tener, incluso en el caso de partículas monoatómicas, del orden de $1.25 \cdot 10^{11}$ interacciones que analizar. Sin duda este es un coste excesivo para realizar rutinariamente, una gran cantidad de estas simulaciones, aun disponiendo de procesadores tan rápidos como los actuales.

Por otra parte, resulta también conocida la conveniencia de realizar simulaciones basadas en el uso de *imágenes periódicas* del sistema, introducida por Metropolis et al. en 1953. En esencia esta técnica consiste en trasladar uniformemente en el espacio, la celda central de simulación, que contendrá las partículas de nuestro sistema, de forma que tengamos un conjunto de imágenes exactas de la misma. El objetivo perseguido es ciertamente múltiple. Por una parte solo tendremos que preocuparnos del desplazamiento de N partículas, que podremos mantener moderadamente bajo, mientras que nuestra simulación equivaldrá al análisis de una muestra muy superior (por ejemplo en simulaciones con celda cúbica, esta podría ser 3 x 9 veces el número de N de partículas en la celda central). Además esta estructura de celdas repetidas anula los *efectos de frontera*, que en general darán lugar a patologías, cuando se trata de muestrear fluidos homogéneos, ya que incluso las partículas situadas en las regiones más extremas de la caja de simulación seguirán estando rodeadas uniformemente de otras partículas, reproduciendo las condiciones naturales que nos encontramos en el seno de un fluido. Más aún, la propia idea de utilizar *imágenes periódicas*, abre la puerta para considerar métodos de simplificación del proceso de simulación, reduciéndolo al cálculo de un número razonable de interacciones. En efecto, habitualmente las simulaciones son realizadas con uso explícito del llamado radio de corte de la interacción, al que denominaremos en lo sucesivo R_c .

Este planteamiento hace uso del hecho de que la mayor parte de las interacciones moleculares son de corto o moderado alcance, con la notable excepción de las interacciones coulombianas, e incluso de las dipolares. De esta forma, si la distancia R_c es bien elegida, resulta perfectamente razonable aceptar que para distancias intermoleculares superiores a la misma, el efecto de la interacción podría llegar a tener un efecto casi despreciable y podremos redefinir el potencial intermolecular según

$$u_c(r) = \begin{cases} r \leq R_c & \rightarrow u(r) \\ r > R_c & \rightarrow 0 \end{cases} \quad (2.65)$$

Más aún, si entendemos que el cálculo de interacciones no aporta nada significativo por encima de esa distancia, quiere decir que los sumatorios de energías sobre cada partícula, puede quedar circunscrito a una pequeña fracción de moléculas que se encuentren a una distancia igual o inferior a R_c , y que variará de una configuración a otra, reduciendo en cualquier caso drásticamente el número de interacciones calculadas en cada ciclo. Por término medio, la relación entre el número de partículas N , presentes en una celda de simulación completa y el número de partículas dentro de la esfera de corte, al que denominaremos N_c , vendrá dado por la relación

$$\frac{N_c}{N} = \frac{\rho V_c}{\rho V} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{R_c}{L} \right)^3 \approx 4 \left(\frac{R_c}{L} \right)^3 \quad (2.66)$$

y de acuerdo con el factor $N(N-1)/2$, el número de interacciones totales n , se reducirá a n_c , según el

factor

$$\frac{n_c}{n} = \frac{N_c(N_c - 1)/2}{N(N - 1)/2} \approx \left(\frac{N_c}{N}\right)^2 \approx 16 \left(\frac{R_c}{L}\right)^6 \quad (2.67)$$

Por razones inherentes al diseño de las celdas de simulación, y para mantener siempre el grado de aleatoriedad requerido, al menos en celdas cúbicas, el valor elegido para R_c , no puede ser nunca superior a la mitad del diámetro de la celda de simulación. Si L es la longitud de arista de la caja (dependiente del número de partículas y de la densidad del sistema), tendremos

$$\frac{R_c}{\sigma} \leq \frac{L/\sigma}{2} = \frac{1}{2} \left(\frac{N}{\rho^*}\right)^{1/3} \quad (2.68)$$

En general, salvo para los ya mencionados potenciales de Coulomb, una distancia intermolecular de dos o tres veces el diámetro molecular σ , supone que la interacción residual suele ser mucho menor que la del pozo de potencial. De esta forma, valores razonables en el radio de truncamiento podrían ser $R_c \approx 2.5 \sigma - 3.0 \sigma$, los cuales permiten cálculos de interacciones a un ritmo ágil y mantienen muy pequeña la contribución residual de la interacción. Aun así, para un bajo número de moléculas y a densidad elevada, como por ejemplo

$$\begin{aligned} N=108, \rho^* = 0.8 &\rightarrow R_c^{\max} \leq 2.56 \sigma \\ N=256, \rho^* = 1.2 &\rightarrow R_c^{\max} \leq 2.99 \sigma \end{aligned} \quad (2.69)$$

la elección de grandes valores para el radio de corte, podría verse comprometida.

En cualquier caso, este tipo de planteamientos, obliga a definir potenciales de interacción en dos tramos, con una discontinuidad, que aunque finita, no aparece reflejada en los sistemas de partículas reales y obliga a establecer algún tipo de reflexión al respecto. Sabemos que las moléculas reales interaccionan mediante potenciales $u(r)$ con una funcionalidad próxima a la que describe el potencial de Lennard-Jones, el cual se muestra continuo en todo el intervalo de distancias intermoleculares. Puesto que este tipo de potenciales decaen muy rápidamente con el aumento de la distancia, podemos elegir una distancia R_c a partir de la cual la contribución del potencial sea despreciable, de forma tal que para realizar la simulación utilizaremos el potencial truncado $u_c(r)$, definido en la ec. 2.65

El problema práctico que puede surgir es que, pese a ser pequeña la contribución del potencial a partir de esa distancia, tampoco es estrictamente nula, y sobre todo, la fuerza de interacción entre partículas que de él se deriva, tiene una discontinuidad aun mayor (en valor absoluto)

$$f_c(r) = \frac{du_c(r)}{dr} \equiv u_c'(r) \quad (2.70)$$

Este tipo de situación resultará ser especialmente desfavorable en estudios de *DM*, donde se integran las ecuaciones de movimiento de cada partícula, las cuales se construyen a partir de la fuerza que actúa sobre cada una de ellas. Puesto que la modelización del espacio es discreta (en incrementos de δr), la integración en el entorno de distancias $R_c \pm \delta r$, puede desembocar en una fuerte desestabilización del proceso, puesto que el valor de la fuerza es claramente discontinuo en este pequeño intervalo.

Para solventar este tipo de problemas, se puede recurrir a la redefinición del potencial truncado, incluyendo un término corrector que desplaza verticalmente el potencial y hace que se anule estrictamente en el punto $r = R_c$. Hablaremos así de un potencial truncado y desplazado $u_{sc}(r)$

$$u_{sc}(r) = \begin{cases} r \leq R_c & \rightarrow u(r) - u(R_c) \\ r > R_c & \rightarrow 0 \end{cases} \quad (2.71)$$

pero que no elimina la discontinuidad en la fuerza. Para solventar esta última dificultad puede recurrirse a definir un potencial basado en una fuerza truncada y desplazada para que se anule en la distancia R_c . De esta forma

$$f_{scf}(r) = u_{scf}'(r) = \begin{cases} r \leq R_c & \rightarrow u'(r) - [u'(r)]_{r=R_c} \\ r > R_c & \rightarrow 0 \end{cases} \quad (2.72)$$

y

$$u_{scf}(r) = \begin{cases} r \leq R_c & \rightarrow u(r) - u(R_c) - [u'(r)]_{r=R_c} (r - R_c) \\ r > R_c & \rightarrow 0 \end{cases} \quad (2.73)$$

Pese a todo, hay que reseñar como especialmente importante que un sistema que interactúa mediante un potencial $u_{scf}(r)$ no es el mismo, ni resulta simplemente equivalente al sistema real con potencial $u(r)$. Afortunadamente no resulta muy difícil, vía un esquema de perturbaciones, establecer una relación coherente entre los resultados de simulación obtenidos para el sistema *scf* y los que corresponden al sistema real.

Por último cabe señalar que la utilización de simulaciones con potenciales *scf* puede ser relevante en estudios de *DM*, mientras que en las simulaciones de *MC* no surge tal dificultad, ya que la energía y la presión son calculadas como promedios de cada configuración estática del sistema. En cualquier caso, para las simulaciones de *MC* resulta casi imprescindible la utilización de, al menos, un potencial truncado $u_c(r)$, y los resultados deben ser adecuadamente corregidos para que concuerden con los del potencial real.

2.4.2 Correcciones homogéneas de largo alcance para potenciales truncados

Pese a la discusión que acabamos de hacer, la introducción de una distancia de corte, necesariamente implica un cierto grado de perturbación en las predicciones del sistema con potencial completo frente a las del potencial truncado. A manera de ejemplo, puede indicarse que diversas estimaciones muestran que para el potencial de LJ, deben alcanzarse distancias de corte superiores a 5 veces el diámetro molecular σ para que las diferencias entre los potenciales completo y truncado, estén dentro de la incertidumbre típica de los resultados de simulación.

Para distancias de corte más bajas, se hace necesario establecer algún tipo de corrección que compense la drástica aproximación de truncar el potencial a distancias donde claramente su valor no es nulo. Son las que en lo sucesivo denominaremos *correcciones de largo alcance (lrc)*. La forma más sencilla de abordar esta cuestión pasa por observar que la función de distribución radial de un fluido monoatómico, tras alcanzar su máximo principal situado en torno a la distancia de mínimo del potencial, y los máximos secundarios próximos al primero, comienza un decaimiento amortiguado que tiende rápidamente a la unidad. De nuevo para un potencial de Lennard-Jones, esta región de rápida oscilación en torno a la unidad, puede comenzar para distancias cercanas a 2.5σ , lo cual hace que con frecuencia este valor pueda ser elegido como distancia de corte.

Si el sistema bajo estudio es un fluido homogéneo, y está sometido a las consideraciones que acabamos de mencionar, podemos argumentar que las expresiones teóricas para la presión y energía interna configuracional, basadas en el conocimiento de la función de distribución radial $g(r)$, son

$$P = \rho kT - \frac{2\pi}{3} \rho^2 \int_0^\infty r u'(r) g(r) r^2 dr \quad (2.74)$$

$$U = 2\pi N \rho \int_0^\infty g(r) u(r) r^2 dr \quad (2.75)$$

y pueden ser descompuestas en dos intervalos de distancias

$$P = P_c + P_{lrc} = \rho kT - \frac{2\pi}{3} \rho^2 \int_0^{R_c} r u'(r) g(r) r^2 dr - \frac{2\pi}{3} \rho^2 \int_{R_c}^\infty r u'(r) g(r) r^2 dr \quad (2.76)$$

$$U = U_c + U_{lrc} = 2\pi N \rho \int_0^{R_c} g(r) u(r) r^2 dr + 2\pi N \rho \int_{R_c}^\infty g(r) u(r) r^2 dr \quad (2.77)$$

donde los subíndices c y lrc hacen referencia, respectivamente, a las contribuciones del potencial

truncado estricto y a las correcciones de largo alcance. La primera de ellas es la que calcularemos directamente a través del proceso de simulación, mientras que la segunda deberá ser estimada. De esta forma, si como acabamos de considerar, la función de distribución radial es $g(r) \approx 1$ para distancias superiores a R_c , podremos escribir las aproximaciones

$$P_{lrc} \simeq -\frac{2\pi}{3} \rho^2 \int_{R_c}^{\infty} u'(r) r^3 dr \quad (2.78)$$

$$U_{lrc} \simeq 2\pi N \rho \int_{R_c}^{\infty} u(r) r^2 dr \quad (2.79)$$

A partir de aquí, debemos aplicar estas expresiones al modelo de potencial particular con el que estamos tratando. A manera de ejemplo, estudiaremos las expresiones resultantes de su aplicación a los potenciales de Lennard-Jones y de Kihara.

Potencial de Lennard-Jones

Puesto que la definición del potencial Lennard-Jones corresponde a

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.80)$$

la fuerza ejercida por una pareja de partículas será

$$f(r) = u'(r) = \frac{4\varepsilon}{\sigma} \left[-12 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{13} + 6 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^7 \right] \quad (2.81)$$

La primera de las integrales, resuelta para este potencial, es

$$\int_{R_c}^{\infty} r u'(r) r^2 dr = 4\varepsilon \sigma^3 \left[-\frac{12}{9} \left(\frac{\sigma}{R_c} \right)^9 + \frac{6}{3} \left(\frac{\sigma}{R_c} \right)^3 \right] \quad (2.82)$$

y la segunda

$$\int_{R_c}^{\infty} u(r) r^2 dr = 4\varepsilon \sigma^3 \left[\frac{1}{9} \left(\frac{\sigma}{R_c} \right)^9 - \frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{R_c} \right)^3 \right] \quad (2.83)$$

A partir de ellas tendremos para la presión

$$P \simeq P_c + \rho^2 \varepsilon \sigma^3 \left[\frac{32\pi}{9} \left(\frac{\sigma}{R_c} \right)^9 - \frac{16\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{R_c} \right)^3 \right] \quad (2.84)$$

y para la energía interna

$$U \simeq U_c + N \rho \varepsilon \sigma^3 \left[\frac{8\pi}{9} \left(\frac{\sigma}{R_c} \right)^9 - \frac{8\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{R_c} \right)^3 \right] \quad (2.85)$$

y equivalentemente, en variables reducidas mediante los habituales cambios

$$\rho^* = \rho \sigma^3 \quad T^* = \frac{kT}{\varepsilon} \quad P^* = \frac{P \sigma^3}{\varepsilon} \quad U^* = \frac{U}{N \varepsilon} \quad x_c = \frac{R_c}{\sigma} \quad (2.86)$$

tendremos

$$P^* \simeq P_c^* + \frac{32\pi}{9} \rho^{*2} \left[\left(\frac{\sigma}{R_c} \right)^9 - \frac{3}{2} \left(\frac{\sigma}{R_c} \right)^3 \right] \quad (2.87)$$

$$U^* \simeq U_c^* + \frac{8\pi}{9} \rho^* \left[\left(\frac{\sigma}{R_c} \right)^9 - 3 \left(\frac{\sigma}{R_c} \right)^3 \right] \quad (2.88)$$

Recordamos finalmente que en estas expresiones, los términos P_c y U_c corresponden a los valores de presión y energía interna residual, obtenidos por simulación de MC del sistema con potencial truncado.

Potencial de Kihara

La definición de partida para este potencial es

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma - r_s}{r - r_s} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma - r_s}{r - r_s} \right)^6 \right] \quad (2.89)$$

del que se deriva la expresión para la fuerza

$$f(r) = u'(r) = \frac{4\varepsilon}{(\sigma - r_s)} \left[-12 \left(\frac{\sigma - r_s}{r - r_s} \right)^{13} + 6 \left(\frac{\sigma - r_s}{r - r_s} \right)^7 \right] \quad (2.90)$$

que dan lugar a la integral, también analítica, para la presión

$$\begin{aligned} \int_{R_c}^{\infty} r u'(r) r^2 dr &= \frac{48\varepsilon}{1980} \left(\frac{\sigma - r_s}{R_c - r_s} \right)^{12} (r_s^3 - 12R_c r_s^2 + 66R_c^2 r_s - 220R_c^3) \\ &\quad - \frac{24\varepsilon}{60} \left(\frac{\sigma - r_s}{R_c - r_s} \right)^6 (r_s^3 - 6R_c r_s^2 + 15R_c^2 r_s - 20R_c^3) \end{aligned} \quad (2.91)$$

y análogamente, para la energía interna

$$\begin{aligned} \int_{R_c}^{\infty} u(r) r^2 dr &= \frac{4\varepsilon}{495} (\sigma - r_s) \left(\frac{\sigma - r_s}{R_c - r_s} \right)^{11} (r_s^2 - 11R_c r_s + 55R_c^2) \\ &\quad - \frac{4\varepsilon}{30} (\sigma - r_s) \left(\frac{\sigma - r_s}{R_c - r_s} \right)^5 (r_s^2 - 5R_c r_s + 10R_c^2) \end{aligned} \quad (2.92)$$

de donde pueden deducirse las expresiones finales para la presión

$$\begin{aligned} P &\approx P_c - \frac{8\pi}{495} \rho^2 \varepsilon \left(\frac{\sigma - r_s}{R_c - r_s} \right)^{12} (r_s^3 - 12R_c r_s^2 + 66R_c^2 r_s - 220R_c^3) \\ &\quad + \frac{4\pi}{15} \rho^2 \varepsilon \left(\frac{\sigma - r_s}{R_c - r_s} \right)^6 (r_s^3 - 6R_c r_s^2 + 15R_c^2 r_s - 20R_c^3) \end{aligned} \quad (2.93)$$

y para la energía interna

$$\begin{aligned}
U \approx U_c + \frac{8\pi}{495} N \rho \varepsilon (\sigma - r_s) \left(\frac{\sigma - r_s}{R_c - r_s} \right)^{11} (r_s^2 - 11 R_c r_s + 55 R_c^2) \\
- \frac{4\pi}{15} N \rho \varepsilon (\sigma - r_s) \left(\frac{\sigma - r_s}{R_c - r_s} \right)^5 (r_s^2 - 5 R_c r_s + 10 R_c^2)
\end{aligned} \quad (2.94)$$

y en magnitudes reducidas, para las que además de la ec. 2.86, definiremos

$$x_s = \frac{r_s}{\sigma} \quad (2.95)$$

tendremos finalmente

$$\begin{aligned}
U^* \approx U_c^* + \rho^* \frac{8\pi}{495} \left(\frac{1 - x_s}{x_c - x_s} \right)^{11} (1 - x_s) (x_s^2 - 11 x_c x_s + 55 x_c^2) \\
- \rho^* \frac{8\pi}{30} \left(\frac{1 - x_s}{x_c - x_s} \right)^5 (1 - x_s) (x_s^2 - 5 x_c x_s + 10 x_c^2)
\end{aligned} \quad (2.96)$$

y

$$\begin{aligned}
P^* \approx P_c - \frac{8\pi}{495} \rho^{*2} \left(\frac{1 - x_s}{x_c - x_s} \right)^{12} (x_s^3 - 12 x_c x_s^2 + 66 x_c^2 x_s - 220 x_c^3) \\
+ \frac{4\pi}{15} \rho^{*2} \left(\frac{1 - x_s}{x_c - x_s} \right)^6 (x_s^3 - 6 x_c x_s^2 + 15 x_c^2 x_s - 20 x_c^3)
\end{aligned} \quad (2.97)$$

Conviene recalcar que todas estas dos últimas expresiones, o mejor aún las ecs. 2.93 y 2.94, obtenidas para el potencial de Kihara, se reducen exactamente a las obtenidas para el potencial de Lennard-Jones, ecs. 2.87 y 2.88, si en ellas reemplazamos el valor $r_s=0$.

Cabe observar finalmente que este tipo de correcciones son fácilmente aplicables a simulaciones realizadas en los colectivos *EVT* y *NVT*, donde la densidad permanece constante. De esta forma, una vez terminado el proceso de simulación, los resultados obtenidos pueden ser corregidos en una sola etapa directa. Por el contrario, en simulaciones dentro de los colectivos *NPT* o μVT , la situación es diferente, ya que las correcciones deben ser aplicadas en cada paso durante el curso de la simulación.

Por otra parte, también es posible desarrollar una versión más elaborada de las correcciones de largo alcance por truncamiento del potencial, mediante un cálculo perturbativo. Para ello, la función de distribución radial del sistema con potencial truncado, calculada durante la simulación, podrá actuar como sistema de referencia para un sistema perturbado con potencial completo (sin truncar). En este

esquema tendremos un potencial perturbativo $u_p(r)$ que será la diferencia entre ambos

$$u_p(r) = u(r) - u_c(r) = \begin{cases} r \leq R_c & \rightarrow 0 \\ r > R_c & \rightarrow u(r) \end{cases} \quad (2.98)$$

y consecuentemente, una energía libre

$$A^{res} = A_c + \frac{1}{2} N \rho \int_{R_c}^{\infty} g_c(r) u_p(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.99)$$

si bien, en general para disponer de valores de la función de distribución a grandes distancias, debe recurrirse a técnicas de simulación algo más sofisticadas. Entre otras posibilidades, el uso de celdas de simulación con geometría octaédrica o dodecaédrica, que permiten el muestreo de propiedades mecánicas más allá del radio de corte del potencial [Allen y Tildesley, 1987].

2.4.3 Correcciones inhomogéneas de largo alcance para potenciales truncados

El planteamiento que acabamos de describir en el epígrafe anterior, no es directamente aplicable a fluidos que manifiestan inhomogeneidad en su estructura, algo que inevitablemente aparece en casos de gran interés. Esta situación se plantea por ejemplo en el estudio de fluidos encerrados en poros o capilares, o por lo que a nosotros nos interesa en esta tesis, en el equilibrio de fases líquido-vapor, donde tendremos una parte del sistema estructurada en la fase líquida y otra parte en fase vapor, mientras que entre ambas tendremos una región de interfase en la que se evoluciona suavemente de una fase a otra. Lógicamente, las interacciones entre partículas del sistema no distinguen la fase a la que pertenecen, pero las condiciones reinantes en cada una de ellas, son muy diferentes, fundamentalmente en la densidad, lo cual nos obliga a establecer correcciones de largo alcance diferentes, en función de que estas incluyan una u otra región.

En la práctica, son varias las alternativas a las que puede recurrirse, pero en nuestro caso, la mejor opción puede ser aplicar correcciones de largo alcance basadas en una discretización de la celda de simulación, de forma tal que cada partícula, en la región de distancias más allá del corte, interactúe con dominios simplificados en los que la densidad media de partículas, permanezca constante.

Más concretamente, para simulaciones de equilibrio líquido-vapor, trabajaremos con una celda de simulación tetragonal, ver Fig. 2.1, en la que una fase líquida central, se encuentra rodeada de sendas fases gaseosas en los extremos. Por supuesto, toda esta celda de simulación también está rodeada por sus celdas clónicas para mantener las adecuadas condiciones de contorno, resultando evidente la necesidad de establecer correcciones de largo alcance de carácter inhomogéneo, como las que describiremos a continuación.

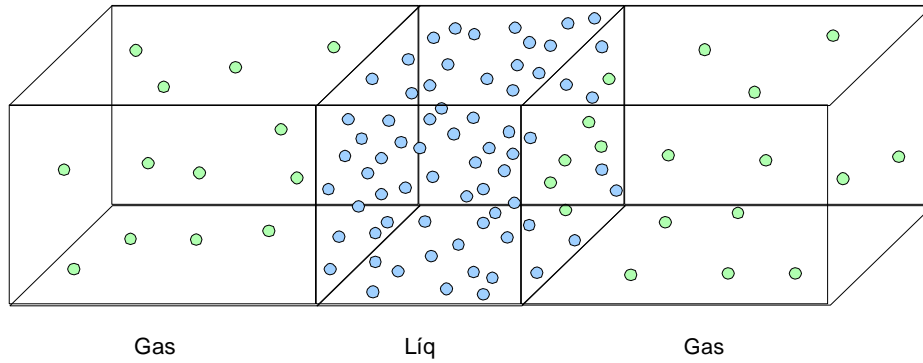


Figura 2.1: Esquema de una celda tetragonal, utilizada para la simulación del equilibrio líquido-vapor de un fluido, en la que la región líquida se sitúa en la parte central y el vapor rodea a la anterior por ambos extremos laterales.

Discretización de la caja de simulación

Para la simulación del equilibrio líquido-vapor en una caja ortorrómbica, como la descrita en la Fig.2.1, la estrategia del cálculo de energías sobre cada partícula, debe ser distinta a la de sistemas estrictamente homogéneos, pues tendremos moléculas, próximas a la interfase, que estarán inmersas en un campo de fuerzas claramente anisotrópico. y ahora en cada etapa de la simulación, deberán calcularse la suma de las interacciones pares de la partícula central con todas las que permanecen dentro de la esfera de radio R_c , más la suma de interacciones con el resto de las partículas de la caja (ver Fig. 2.2).

$$U_k = \left[\sum_i u(r_{ik}) \right]_{r_{ik} \leq R_c} + \left[\sum_j u(r_{jk}) \right]_{r_{jk} > R_c} \quad (2.100)$$

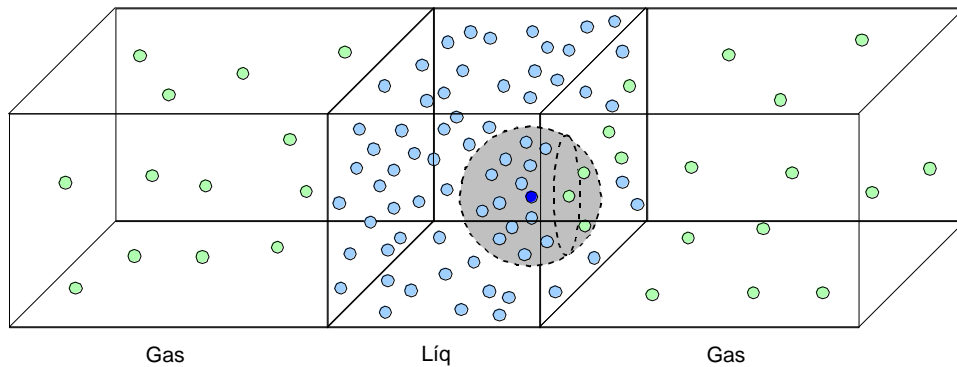


Figura 2.2: Representación de una esfera de truncamiento alrededor de una partícula arbitraria de la celda de simulación, situada en las proximidades de la interfase líquido-vapor.

Para agilizar la última de las contribuciones en la ec. 2.100, a menudo se recurre a emular la distribución discreta de partículas fuera de la esfera de coordinación R_c , como una distribución continua y uniforme, o mejor aun como una superposición de finas capas paralelas (ver Fig. 2.3) y

perpendiculares al eje longitudinal de la celda (z), cada una de ellas con una densidad media constante [Janeček, 2006; MacDowell y Blas, 2009; Mansfield. y Theodorou, 1990; Mansfield. y Theodorou, 1991; Mecke, Winkelmann. y Fischer, 1997; Daoulas et al, 2005; de Gregorio et al., 2012].

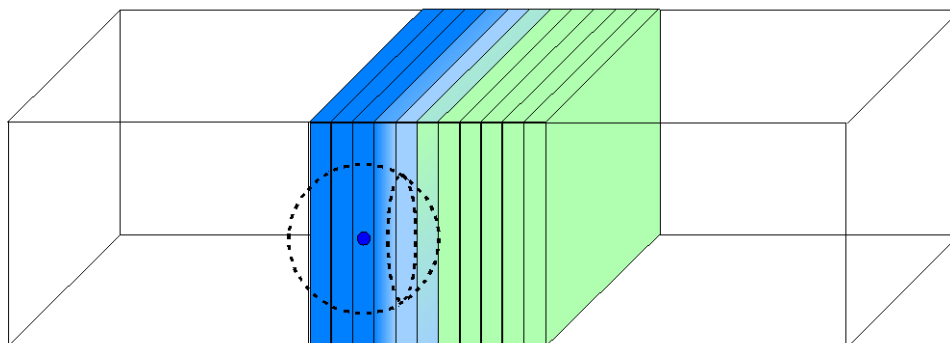


Figura 2.3: Discretización de la celda de simulación en láminas paralelas y perpendiculares al eje longitudinal de la celda. Cada una de estas láminas de espesor diferencial, mantendrá una densidad media constante.

Cabe hacer todavía una importante consideración complementaria, ya que deben distinguirse dos casos en función de que la distancia (z) entre la partícula de referencia y las distribuciones, esté dentro o fuera de la esfera de truncamiento del potencial intermolecular (R_c), puesto que las expresiones a considerar, son diferentes. Tal y como puede observarse en la Fig. 2.4, tendremos contribuciones en las que deberemos sumar las interacciones con una lámina completa (aquellas en que $r_j > R_c$) y otras en las que una cierta sección circular de la lámina, debe ser expresamente excluida (para $r_j < R_c$), puesto que las interacciones puntuales ya han sido consideradas

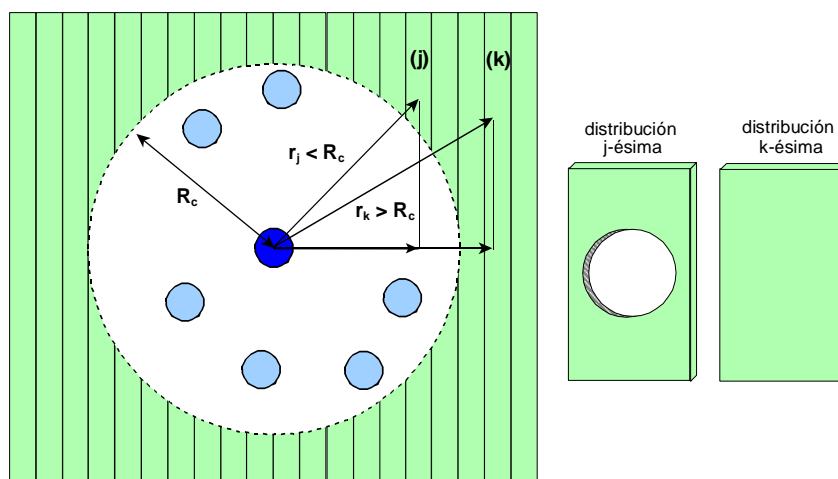


Figura 2.4: Esquemización del diferente papel jugado por las láminas de densidad constante, en función de que intersecten (como la distribución j -ésima), o no lo hagan (distribución k -ésima) a la esfera de corte del potencial.

Distribución superficial continua uniforme e ilimitada

La energía potencial de una partícula que interacciona con una distribución plana, separadas ambas por una distancia r (ver Fig. 2.5), está dada por la expresión general

$$W(r) = \int_s u(|\vec{r} - \vec{r}'|) \theta(\vec{r}') d\vec{s}' \quad (2.101)$$

siendo $u(r)$ la energía de interacción par y $\theta(r)$ una densidad superficial de partículas, en principio, variable con la posición. De forma análoga, si se trata de una distribución volumétrica de partículas, con densidad $\rho(r)$, la expresión de partida sería

$$W(r) = \int_v u(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}') d\vec{v}' \quad (2.102)$$

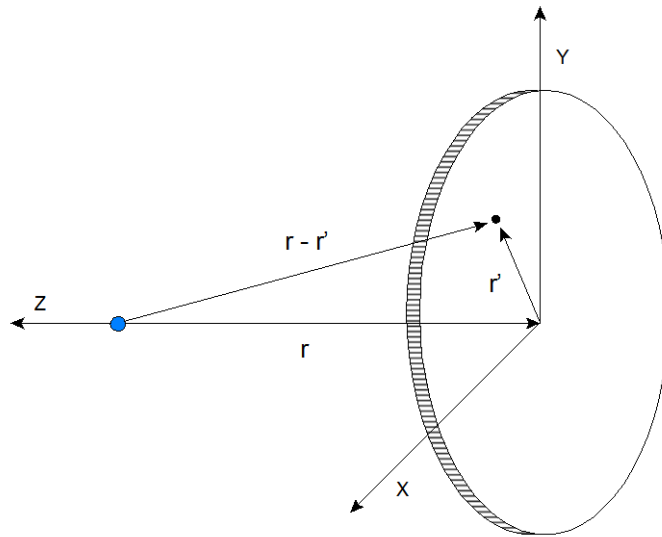


Figura 2.5: Partícula puntual interaccionando con una distribución superficial continua.

En el caso especial en que la distribución volumétrica, esté constituida por una fina capa de espesor diferencial δ , o al menos que este espesor sea mucho más pequeño que la distancia a la distribución, es decir $\delta \ll r$, cabe igualmente establecer una relación trivial entre ambas densidades

$$\rho(\vec{r}) = \frac{\theta(\vec{r})}{\delta} \quad \rightarrow \quad \theta(\vec{r}) = \delta \rho(\vec{r}) \quad (2.103)$$

de forma tal que la energía puede ser fácilmente calculada según el primero de los supuestos, a través

de la ec. 2.101.

Particularizando para nuestro caso de interés, la energía potencial de interacción entre una partícula situada a lo largo del eje Z, perpendicular a la distribución superficial, puede ser más convenientemente calculada mediante el uso de coordenadas polares cilíndricas donde

$$\begin{cases} x = a \cos \varphi \\ y = a \sin \varphi \\ z \end{cases} \rightarrow \begin{cases} ds = dx dy = a da d\varphi \\ dv = dx dy dz = a da d\varphi dz \end{cases} \quad (2.104)$$

Si consideramos la relación entre los vectores y distancias de las Figs. 2.5 y 2.6

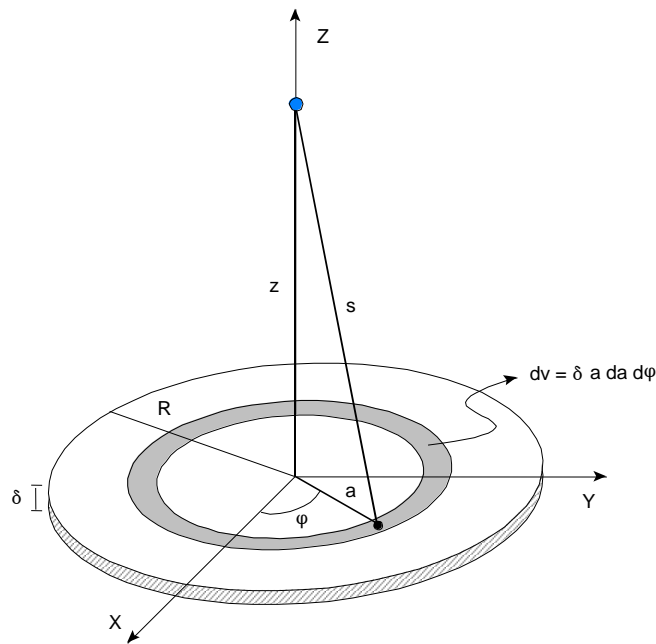


Figura 2.6: Esquema de la interacción de una partícula puntual con una distribución superficial continua, expresada en términos de las variables cilíndricas (a, φ, z).

es inmediato deducir que

$$s = |\vec{s}| = |\vec{r} - \vec{r}'| = \sqrt{a^2 + z^2} \quad (2.105)$$

Tendremos así, basándonos en la ec. 2.101, para la energía total de interacción

$$W(z) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^R \frac{\theta(a)}{\delta} u(s) a da \quad (2.106)$$

y si consideramos una distribución plana con densidad uniforme y extensión infinita

$$W(z) = 2\pi \theta \int_0^\infty u(a, z) a da = 2\pi \theta \int_0^\infty u\left(\sqrt{a^2 + z^2}\right) a da \quad (2.107)$$

Para continuar la integración debe sustituirse una funcionalidad concreta para la energía de interacción par. Son de nuevo dos casos los que planteamos:

>> *Potencial de Lennard-Jones*

El potencial, dependiente exclusivamente de la distancia de separación entre partículas, viene dado por

$$u(s) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{s} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{s} \right)^6 \right] \quad (2.108)$$

Antes de sustituir en la integral, conviene realizar un cambio de variable que nos permita trabajar con distancias reducidas. De esta forma, llamamos

$$s^* = \frac{s}{\sigma} \quad \xi = \frac{a}{\sigma} \quad \lambda = \frac{z}{\sigma} \quad (2.109)$$

teniendo así

$$s^* = \frac{\sqrt{a^2 + z^2}}{\sigma} = \sqrt{\left(\frac{a}{\sigma} \right)^2 + \left(\frac{z}{\sigma} \right)^2} = \sqrt{\xi^2 + \lambda^2} \quad (2.110)$$

con un elemento diferencial de superficie

$$a da = \sigma \xi \sigma d\xi = \sigma^2 \xi d\xi \quad (2.111)$$

Reemplazando ahora estas expresiones en el integrando de la ec. 2.107, tendremos

$$W(\lambda, R) = 2\pi\theta\ 4\varepsilon\sigma^2 \int_0^{R/\sigma} \left[\frac{1}{(\xi^2 + \lambda^2)^6} - \frac{1}{(\xi^2 + \lambda^2)^3} \right] \xi d\xi \quad (2.112)$$

con resultado final analítico

$$W(\lambda, R) = 2\pi\theta\ 4\varepsilon\sigma^2 \left\{ -\frac{1}{10\left[\left(\frac{R}{\sigma}\right)^2 + \lambda^2\right]^5} + \frac{1}{10\lambda^{10}} + \frac{1}{4\left[\left(\frac{R}{\sigma}\right)^2 + \lambda^2\right]^2} - \frac{1}{4\lambda^4} \right\} \quad (2.113)$$

En realidad, estamos más interesados en determinar la energía de interacción ejercida por una distribución infinita de partículas, por lo que además deberemos considerar el caso particular en que $R \rightarrow \infty$

$$W(\lambda) = 2\pi\theta\ 4\varepsilon\sigma^2 \left(\frac{1}{10\lambda^{10}} - \frac{1}{4\lambda^4} \right) \quad (2.114)$$

$$W(z) = 2\pi\theta\ 4\varepsilon\sigma^2 \left[\frac{1}{10} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{10} - \frac{1}{4} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^4 \right] \quad (2.115)$$

donde también podemos definir una densidad superficial reducida

$$\theta^* = \theta\sigma^2 = \delta\rho\sigma^2 \quad (2.116)$$

y obtener

$$W(z) = 8\pi\theta^*\varepsilon \left[\frac{1}{10} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{10} - \frac{1}{4} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^4 \right] \quad (2.117)$$

>> *Potencial de Kihara esférico*

Un caso más general al del potencial de Lennard-Jones es el del potencial de Kihara esférico, con la inclusión del pequeño núcleo de repulsión infinita en la interacción de corto alcance. El potencial par será ahora

$$u(s) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma - r_s}{s - r_s} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma - r_s}{s - r_s} \right)^6 \right] \quad (2.118)$$

y, tras realizar los mismos cambios de variable reseñados en la ec. 2.109 y 2.110, a los que debemos añadir la reducción del diámetro del núcleo r_s , de la ec. 2.95, para llegar al potencial par expresado como

$$u(\xi, \lambda) = 4\varepsilon \left[(1 - x_s)^{12} \left(\frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \lambda^2} - x_s} \right)^{12} - (1 - x_s)^6 \left(\frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \lambda^2} - x_s} \right)^6 \right] \quad (2.119)$$

y la integral de la ec. 2.107

$$W(z) = 2\pi\theta \int_0^R u(a, z) a da = 2\pi\theta \int_0^{R/\sigma} u(\xi, \lambda) \sigma^2 \xi d\xi \quad (2.120)$$

queda finalmente planteada mediante

$$W(\lambda, R) = 2\pi\theta 4\varepsilon \sigma^2 \int_0^{R/\sigma} \left[(1 - x_s)^{12} \left(\frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \lambda^2} - x_s} \right)^{12} - (1 - x_s)^6 \left(\frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \lambda^2} - x_s} \right)^6 \right] \xi d\xi \quad (2.121)$$

Pese al aumento de complejidad con respecto al caso *LJ*, afortunadamente ambas integrales siguen siendo analíticas, alcanzando los resultados que presentamos a continuación

$$(1 - x_s)^{12} \int_0^{R/\sigma} \frac{\xi}{\left(\sqrt{\xi^2 + \lambda^2} - x_s \right)^{12}} d\xi = -(1 - x_s)^{12} \frac{\left(11\sqrt{\xi^2 + \lambda^2} - x_s \right)}{110 \left(\sqrt{\xi^2 + \lambda^2} - x_s \right)^{11}} \Bigg|_0^{R/\sigma} \quad (2.122)$$

$$(1 - x_s)^6 \int_0^{R/\sigma} \frac{\xi}{\left(\sqrt{\xi^2 + \lambda^2} - x_s \right)^6} d\xi = -(1 - x_s)^6 \frac{\left(5\sqrt{\xi^2 + \lambda^2} - x_s \right)}{20 \left(\sqrt{\xi^2 + \lambda^2} - x_s \right)^5} \Bigg|_0^{R/\sigma} \quad (2.123)$$

y al igual que en el caso anterior, seguimos interesados en el caso particular de una distribución de extensión infinita, por lo que consideraremos el límite $R \rightarrow \infty$, a través del cual llegaremos a la expresión

$$W(z, x_s) = 8\pi \theta^* \varepsilon \left\{ (1 - x_s)^{12} \frac{[11(z/\sigma) - x_s]}{110 [(z/\sigma) - x_s]^{11}} - (1 - x_s)^6 \frac{[5(z/\sigma) - x_s]}{20 [(z/\sigma) - x_s]^5} \right\} \quad (2.124)$$

Nótese finalmente que si consideramos el valor particular en que $x_s = 0$, se vuelve a recuperar la expresión de la ec. 2.117, correspondiente al potencial LJ .

Correcciones de largo alcance inhomogéneas para la energía de interacción

Para determinar las expresiones finales en la energía de interacción, haremos uso de la integral que aparece en la ec. 2.120, pero reexpresada de la forma

$$W(z) = 2\pi \theta^* \int_{\xi_0}^{\infty} u(\xi, \lambda) \xi d\xi \quad (2.125)$$

y contemplaremos, para el potencial de Kihara, los dos tipos de contribuciones que analizamos a continuación:

- Caso en el que $z > R_c$:

La situación es la que se describe en la Fig. 2.7, es esencialmente idéntica a la que hemos venido planteando en los ejemplos anteriores

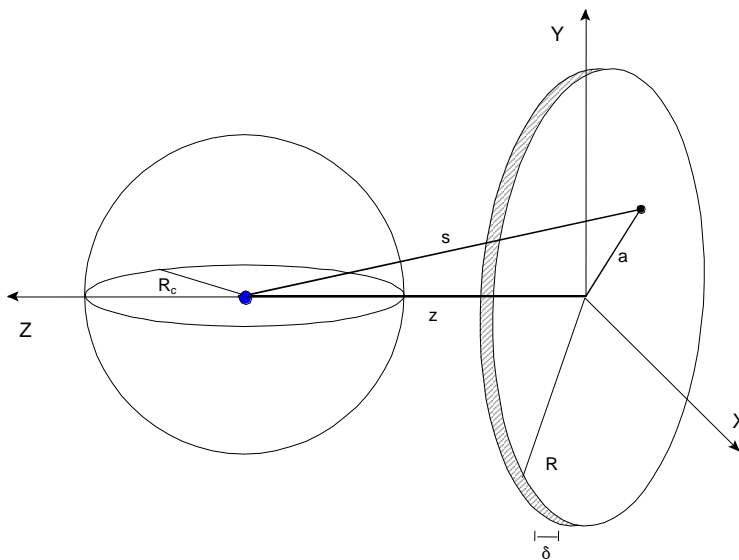


Figura 2.7: Esfera de corte del potencial sin intersección con una lámina de densidad constante.

Los límites de variación para la distancia a , corresponden al intervalo $0 \leq a \leq \infty$ y por tanto la energía de interacción entre una partícula y la distribución plana es,

$$W(z, x_s) = 8\pi \theta^* \varepsilon \left\{ (1 - x_s)^{12} \frac{[11(z/\sigma) - x_s]}{110 [(z/\sigma) - x_s]^{11}} - (1 - x_s)^6 \frac{[5(z/\sigma) - x_s]}{20 [(z/\sigma) - x_s]^5} \right\} \quad (2.126)$$

siendo z la distancia más corta entre una partícula y la distribución superficial considerada.

- Caso en el que $z \leq R_c$:

La situación es ahora semejante a la descrita en la Fig. 2.8

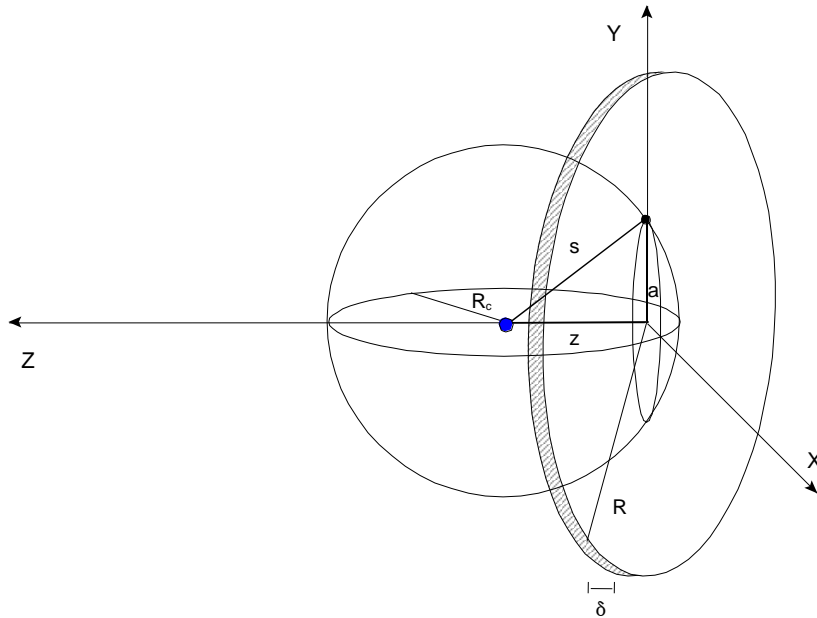


Figura 2.8: Esfera de corte del potencial con intersección a una lámina de densidad constante.

En este caso, puesto que la esfera de radio de corte, intersecciona la distribución plana, la variación de la distancia a , queda restringida a verificar la relación

$$s^2 = a^2 + z^2 \quad \rightarrow \quad s \equiv R_c \quad \rightarrow \quad R_c^2 = a^2 + z^2 \quad \rightarrow \quad a = \sqrt{R_c^2 - z^2} \quad (2.127)$$

y haciendo uso de la definición de radio de corte reducido de la ec. 2.86, la integración debe hacerse

ahora entre los límites

$$\sqrt{x_c^2 - \lambda^2} \leq \xi < \infty \quad (2.128)$$

$$W(z) = 2\pi\theta \int_{\sqrt{x_c^2 - \lambda^2}}^{\infty} u(a, z) a da \quad (2.129)$$

y tras realizar la integración mediante varias etapas de cálculo, obtendríamos finalmente

$$W(x_c, x_s) = 8\pi\theta^* \varepsilon \left[(1-x_s)^{12} \frac{(11x_c - x_s)}{110(x_c - x_s)^{11}} - (1-x_s)^6 \frac{(5x_c - x_s)}{20(x_c - x_s)^5} \right] \quad (2.130)$$

A partir de las expresiones de las ecs. 2.100 y 2.101, la energía de interacción total que afecta a la partícula k -ésima, puede ser estimada mediante

$$U_k = \left[\sum_i u(r_{ik}) \right]_{r_{ik} \leq R_c} + \left[\sum_j u(r_{jk}) \right]_{r_{jk} > R_c} \simeq \left[\sum_i u(r_{ik}) \right]_{r_{ik} \leq R_c} + \sum_{\mu=1}^p W(z_{\mu k}) \quad (2.131)$$

siendo p el total de distribuciones laminares en que se divide la celda de simulación, y $z_{\mu k}$ la distancia perpendicular de la partícula k a la distribución j -ésima, a la cual corresponde una energía de interacción $W(z_{\mu k})$.

Por último, no resulta difícil comprobar que, las ecs. 2.126 y 2.130 para $W(z_{\mu k})$, en principio dependientes de la posición con respecto al radio de corte, pueden ser expresadas en una sola ecuación compacta, tal que

$$\text{Lennard - Jones:} \quad W_{LJ}(\lambda_{\mu k}) = 4\pi\theta_{\mu k}^* \varepsilon \left(\frac{1}{5\lambda_{\mu k}^{10}} - \frac{1}{2\lambda_{\mu k}^4} \right) \quad (2.132)$$

$$\text{Kihara:} \quad W_{Kih}(\lambda_{\mu k}, x_s) = 4\pi\theta_{\mu k}^* \varepsilon \left[(1-x_s)^{12} \frac{(11\lambda_{\mu k} - x_s)}{55(\lambda_{\mu k} - x_s)^{11}} - (1-x_s)^6 \frac{(5\lambda_{\mu k} - x_s)}{10(\lambda_{\mu k} - x_s)^5} \right] \quad (2.133)$$

donde se verifica la disyuntiva

$$\begin{cases} z_{\mu k} \leq R_c \rightarrow \lambda_{\mu k} = R_c / \sigma = cte \\ z_{\mu k} > R_c \rightarrow \lambda_{\mu k} = z_{\mu k} / \sigma \end{cases} \quad (2.134)$$

2.5 Determinación de la tensión superficial mediante muestreo de Monte Carlo

2.5.1 Concepto de tensión superficial

La tensión superficial (γ) en la interfase que se genera en el equilibrio termodinámico estable de dos fases distintas, se define como la cantidad de energía por unidad de área, necesaria para aumentar la superficie de la interfase. Equivalentemente, puede ser también entendida como la fuerza que actúa tangencialmente por unidad de longitud, en el borde de una superficie de la interfase [Rowlison y Widom, 1984].

A nivel microscópico, la tensión superficial se debe a la existencia de una clara asimetría en el campo de interacción que presentan las moléculas de un sistema real cuando se encuentran en fases diferentes. Por simplificar ideas, refiriéndonos al caso de un equilibrio líquido-vapor, las moléculas que se sitúan en el seno del líquido, experimentan una interacción que en promedio tiende a ser simétrica. Cada molécula del fluido, se sitúa a distancias próximas a las del mínimo de interacción par con el resto de sus vecinas. La energía total de cada molécula, corresponderá a la suma de estas interacciones pares, y dará lugar a una situación energética de gran estabilidad. Por el contrario, las moléculas situadas en la superficie, tienen un campo de interacción mixto, en el que, digamos una mitad, corresponde a la interacción con la fase condensada y la otra mitad con el gas. Resulta evidente que la menor densidad de la fase vapor, conlleva un menor número de interacciones favorables, y las moléculas de la superficie, estarán en un estado de mayor energía potencial que las del seno del fluido, apareciendo una componente de fuerza neta no nula, hacia el interior del líquido (véase Fig. 2.9). Como consecuencia, esta fuerza tiende a contraer o minimizar dicha superficie, o equivalentemente, el líquido presentará siempre una cierta resistencia para aumentar su superficie exterior.

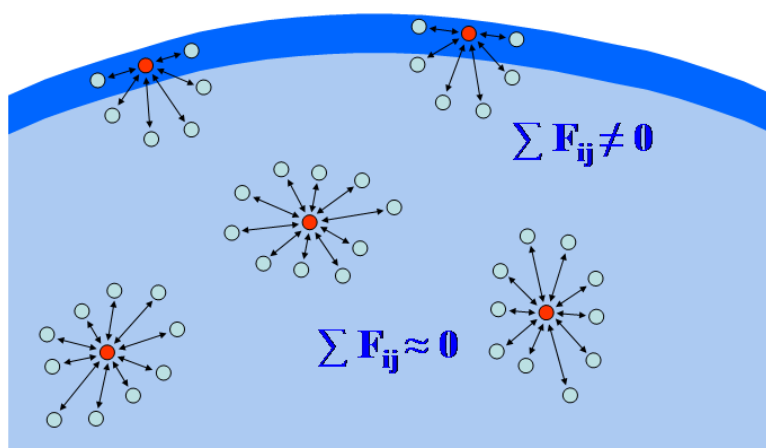


Figura 2.9: esquema simbólico del diferente comportamiento de las interacciones entre partículas en el seno de un fluido (campo medio simétrico) y de las que se sitúan en la interfase (campo medio asimétrico)

La tendencia general de un sistema a disminuir su energía total, en el caso del líquido pasa por reducir el número de moléculas de la superficie, y por tanto a minimizar la superficie de contacto. En ausencia de fuerzas externas, resulta bien conocido que la forma geométrica que maximiza un volumen exponiendo un mínimo de superficie, es la esfera. Para un caso más general, la interfase adoptará la forma más suave que pueda, estando regida por la minimización de la energía total a través de la ecuación de *Euler-Lagrange*.

En cualquier caso, resulta también intuitivo argumentar que la tensión superficial de un líquido, debe disminuir al aumentar la temperatura (menor influencia de las fuerzas intermoleculares) a lo largo de la curva de saturación, haciéndose nula a la temperatura crítica, donde el líquido y el vapor forman una única fase homogénea y desaparece la interfase.

Puede igualmente demostrarse que el trabajo necesario (W) para modificar el volumen (V) de una porción de líquido, mediante el cambio en su área externa (A), viene dado por

$$dW = -p dV + \gamma dA \quad (2.135)$$

donde p es la presión del fluido, y a partir de la cual también podemos hacer uso de las relaciones termodinámicas básicas y deducir que el cambio en la energía interna (U) y en la energía libre (F), asociadas al proceso anterior, está dado respectivamente por las expresiones

$$dU = T dS - p dV + \gamma dA \quad (2.136)$$

$$dF = -S dT - p dV + \gamma dA \quad (2.137)$$

2.5.2 Termodinámica de sistemas con interfase

En esta sección estaremos interesados en estudiar la termodinámica de sistemas con un perfil de la interfase inhomogénea a lo largo de una sola dirección, el eje Z . Esto incluye, entre otros, el caso de un dominio líquido rodeado por su vapor (o cualquier otra fase coexistente) en un sistema con condiciones de contorno periódicas en las tres direcciones del espacio.

Sin perder la generalidad, para centrar ideas, permitiremos que la caja de simulación tenga forma ortogonal, con lados de longitud L_x , L_y , L_z . El trabajo realizado sobre el sistema, puede hacerse cambiando la forma de la caja a través de dos vías. Una de ellas pasa por realizar desplazamientos del plano XY en la dirección perpendicular a Z , de forma que si p_{\perp} es la presión externa ejercida sobre el plano desplazado, el trabajo que se realiza por un incremento infinitesimal de L_z , estará dado por [MacDowell y Bryk, 2007]

$$dW = -L_x L_y p_{\perp} dL_z \quad (2.138)$$

Complementariamente, se puede realizar también, desplazamientos perpendiculares de los planos YZ y ZX , lo que producirá una deformación infinitesimal del plano XY . El trabajo resultante, es entonces

$$dW = -L_z p_{\parallel} d(L_x L_y) \quad (2.139)$$

donde p_{\parallel} es el promedio de la presión externa ejercida sobre los planos YZ y ZX , y por tanto paralela al plano de la base, y calculable a través de la expresión

$$p_{\parallel} = \frac{1}{L_z} \int \frac{1}{2} [p_{xx}(z) + p_{yy}(z)] dz \quad (2.140)$$

En consecuencia, mediante una generalización de la ec. 2.136, podemos escribir para los cambios infinitesimales de la energía

$$dU = T dS - A p_{\perp} dL_z - L_z p_{\parallel} dA + \mu dN \quad (2.141)$$

donde

$$A = L_x L_y \quad (2.142)$$

La introducción de un gran potencial (Ω) por medio de la transformada de Legendre

$$\Omega = U - T S - \mu N \quad (2.143)$$

nos lleva a

$$d\Omega = -S dT - N d\mu - A p_{\perp} dL_z - L_z p_{\parallel} dA \quad (2.144)$$

y puesto que , en la práctica, lo que a nosotros nos concierne son las deformaciones de área que preservan el volumen, se deberá verificar

$$A dL_z + L_z dA = 0 \quad \rightarrow \quad A dL_z = -L_z dA \quad (2.145)$$

$$d\Omega = -S dT - N d\mu - L_z (p_{\parallel} - p_{\perp}) dA \quad (2.146)$$

deduciéndose a continuación que

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial A} \right)_{\mu VT} = -L_z (p_{\parallel} - p_{\perp}) \quad (2.147)$$

En el límite de grandes valores de L_z , donde las dos interfaces ya no interactúan, la derivada de la ec. 2.147, se identifica con el doble de la tensión interfacial, γ_{∞} , y para el caso más general, donde la interacción entre las interfaces sí resulta posible, podemos escribir

$$d\Omega = -S dT - N d\mu + 2\gamma(L_z) dA \quad (2.148)$$

Obsérvese además que Ω es una función homogénea de primer orden con respecto al área de la interfase (ver ec.2.148), de forma que se obtiene

$$\Omega = 2\gamma A - p_{\perp} A L_z \quad (2.149)$$

la cual, más adelante nos permitirá el cálculo de γ .

En ausencia de cualquier otra restricción, la forma del sistema para una temperatura, potencial químico y volumen fijados, será el resultado de una competición entre las componentes p_{\parallel} y p_{\perp} del tensor de presiones. Las reglas de este proceso competitivo son dictadas por una densidad de probabilidad, $f_{\mu VT}(A)$ y, en definitiva, por el correspondiente gran potencial

$$\Omega_{\mu VT}(A) = -kT \ln f_{\mu VT}(A) \quad (2.150)$$

Esta expresión proporciona el vínculo necesario entre la propiedad mecano-estadística f y los observables macroscópicos, combinándola con la ec. 2.149, y tras considerar $V = A L_z$, nos llevaría inmediatamente a

$$f_{\mu VT}(A) = e^{-\beta(2\gamma A - p_{\perp} V)} \quad (2.151)$$

o bien

$$\ln f_{\mu VT}(A) = -2\beta\gamma A + \beta p_{\perp} V \quad (2.152)$$

siendo este el resultado clave del método que describiremos en epígrafes posteriores y que ha sido utilizado en esta tesis para el cálculo de la tensión interfacial. Para los sistemas donde las interfases no interactúan, ambas variables γ y p_{\perp} son independientes del tamaño del sistema, y está claro que la pendiente de $\ln f_{\mu VT}$ en la ec. 2.152, proporcionará de forma directa la tensión interfacial. Para otros sistemas finitos, $f_{\mu VT}$ tomará expresiones analíticas mucho más complicadas debido a la dependencia no trivial de $\gamma(L_z)$ así como por $p_{\perp}(L_z)$.

En el primero de los casos señalados, si los datos disponibles son lo suficientemente finos, aun podemos abordar este cálculo a través de la derivación de la ec. 2.151

$$\left(\frac{\partial}{\partial A} \right)_{\mu VT} f_{\mu VT}(A) = -2\beta\gamma e^{-\beta(2\gamma A - p_{\perp} V)} \quad (2.153)$$

$$\frac{1}{f_{\mu VT}} \left(\frac{\partial f_{\mu VT}}{\partial A} \right)_{\mu VT} = -2\beta\gamma \quad (2.154)$$

pero en la práctica, la ec. 2.154 no es demasiado útil ya que $f_{\mu VT}$ es una función monótona del área y la ausencia de restricciones le impide alcanzar un estado de equilibrio estable. Durante la simulación, si γ es positivo, la celda se extenderá hasta el infinito con el fin de eliminar la interfase, o bien, aumentará continuamente su tamaño lateral si γ es negativo. Con el fin de superar esta dificultad, dos soluciones diferentes podrían ser posibles. Una de ellas es añadir una contribución adicional de trabajo que se contrapone a la tensión interfacial (muestreo de balance), proporcionando un estado de equilibrio adecuado. Otra es la imposición de un intervalo restringido de variación del área del sistema, el cual debe ser convenientemente elegido (muestreo entre límites). En la práctica, ambas situaciones nos llevan a la introducción de una densidad de probabilidad modificada con restricciones, tal que

$$f_{\mu VT}(A) = e^{-\beta W(A)} f_{\mu VT}(A) = e^{-\beta [W(A) + 2\gamma A - p_{\perp} V]} \quad (2.155)$$

donde $W(A)$ es una función de peso para el área, y que aun tendremos que definir.

Esta distribución puede ser también obtenida experimentalmente (simulación) a partir del conocimiento de las interacciones moleculares, por muestreo de una densidad de probabilidad de tipo gran-canónico modificada

$$f_{\mu VT}(N, A, \{r_N\}) \propto e^{-\beta \mu N} e^{-\beta [U(\{r_N\}) + W(A)]} \quad (2.156)$$

donde U es la energía potencial intermolecular, y $\{r_N\}$ es el conjunto de vectores de posición que

definen el microestado de un sistema global de N moléculas. Una opción obvia para la evaluación de esta densidad de probabilidad es utilizar el método estándar de simulación por Monte Carlo en el colectivo Gran Canónico, al que debe añadirse un muestreo específico sobre la forma cambiante de la caja de simulación. Este último muestreo se realiza con el mismo planteamiento de las simulaciones en el colectivo NPT , de forma tal que cada vector de posición $r_i = (r_x, r_y, r_z)$ es transformado en un vector de posición adimensional $t_i = (r_x / L_x, r_y / L_y, r_z / L_z)$ dividiéndolo por las longitudes de las aristas de la caja, y la distribución de densidad se convierte finalmente en

$$f_{\mu VT}(N, A, \{t_N\}) \propto e^{-\beta \mu N} V^N e^{-\beta [U(\{t_N\}, L_x, L_y, L_z) + W(A)]} \quad (2.157)$$

donde hemos hecho explícita la dependencia paramétrica de la energía intermolecular con los cambios de forma de la caja.

2.5.3 Algoritmos de muestreo de Monte Carlo para determinar la tensión superficial

Como hemos visto, en principio la tensión superficial no es una variable que pueda ser determinada de forma directa mediante simulación de Monte Carlo, ya que es el resultado de una integración de ciertas variables mecánicas. Este es precisamente el origen de uno de los métodos más directos para calcular la tensión superficial. El análisis teórico de este problema, nos permitiría realizar una deducción formal [Rowlison y Widom, 1984] de una expresión para la tensión superficial, la cual corresponde a la integral sobre el tensor de presiones anisotrópico que aparece con la interfase

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} [p_{\parallel}(z) - p_{\perp}(z)] dz \quad (2.158)$$

siendo p_{\parallel} la componente de presión paralela a la interfase y p_{\perp} la componente perpendicular a la misma. Algunos procedimientos de cálculo, optan por realizar simulaciones de las que obtener el llamado *virial de fuerzas*, definido mediante el producto escalar

$$w = \vec{r} \cdot \vec{f} = r_x f_x + r_y f_y + r_z f_z \quad (2.159)$$

el cual se relaciona directamente con la presión, según

$$\frac{pV}{kT} = \left\langle N - \frac{1}{3kT} \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i \right\rangle \quad (2.160)$$

Una vez que las componentes del tensor de presiones son conocidas, debe recurrirse a un procedimiento de integración numérica para calcular γ . Aun así, queda todavía pendiente la solución de algunos problemas de índole práctica, tal como el hábito de variación de la componente $p_{\perp}(z)$, que como puede observarse en la Fig. 2.10, presenta un abrupto cambio de pendiente en la región central del bucle (región de interfase), y lo que es aun más problemático, la diferencia entre el área positiva y negativa que se observa en la figura, resulta ser casi nula, lo que obliga a recurrir a métodos de integración numérica extremadamente finos.

Como respuesta a las dificultades prácticas del cálculo “directo” de la tensión superficial, muy diversos métodos alternativos han sido propuestos. Dentro de lo que es el objetivo de nuestra tesis, en parte focalizada hacia la simulación de Monte Carlo, dos de ellos resultan de particular interés para nosotros: *TAM* (*test area method*) y *WIN* (*wandering interface method*). La ventaja práctica de ambos, es que una vez que la simulación alcanza una situación de equilibrio líquido-vapor estable, podremos realizar un muestreo de Monte Carlo de aquellas configuraciones que resulten aceptables energéticamente, tras realizar pequeñas fluctuaciones en la superficie de la caja de simulación, manteniendo siempre constante el volumen de la misma. Básicamente, en ambos procedimientos, la tensión superficial se determina mediante la evaluación de la variación de energía libre que experimenta el sistema ante un intento de deformación de la caja, la cual está directamente relacionada con el factor de Boltzmann, y por tanto sólo es necesario el conocimiento del hamiltoniano del sistema, no su virial de fuerzas.

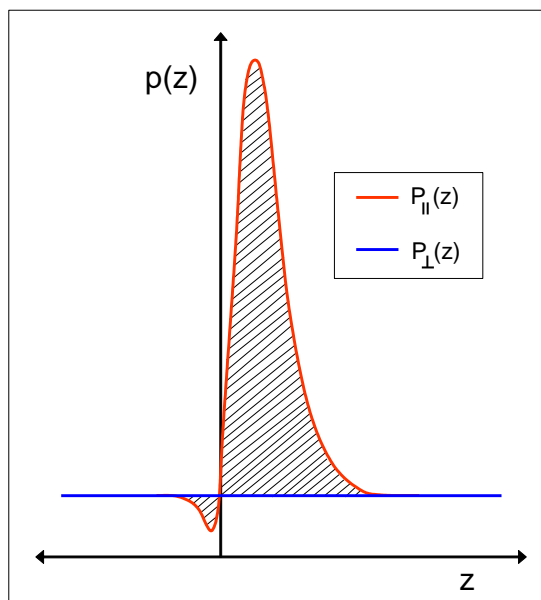


Figura 2.10: Representación genérica del hábito de variación de las dos componentes del tensor de presiones en función de la coordenada longitudinal z , perpendicular a una interfase plana. Obsérvese como la componente perpendicular, presenta un bucle central (región de la interfase) y tiende asintóticamente a igualarse con la componente homogénea paralela al plano [figura adaptada a partir de las representaciones de Biscay *et al.*, 2009].

A grandes rasgos, en el método de *TAM* [Gloor, Jackson, Blas, y de Miguel, 2005], el muestreo se

realiza en una caja de forma fija, la cual se somete en cada ciclo de simulación a una ligera deformación, o a una secuencia progresiva de ellas, de forma tal que el incremento de área se pueda extrapolar a valores diferenciales. El resultado es una colección de factores de Boltzmann asociados al cambio de área

$$Prob \sim e^{-\beta \Delta U} = e^{-\beta [U(A_{new}) - U(A_{old})]} \quad (2.161)$$

los cuales pueden ser promediados para calcular la derivada

$$\gamma = \frac{\Delta U}{\Delta A} = -\frac{1}{\beta A} \text{Ln} \langle e^{-\beta \Delta U} \rangle \quad (2.162)$$

Debe tenerse en cuenta que la cadena de Markov es independiente de las deformaciones de prueba, de modo que el muestreo es realizado en realidad con una caja de forma fija. Pese a lo razonable del método, en la práctica no está exento de dificultades, tales como la necesidad de compatibilizar los resultados obtenidos para expansiones y contracciones del área de prueba, los cuales pueden mostrar en ocasiones cierta discrepancia. En cualquier caso, el algoritmo *TAM* ha sido utilizado para el cálculo de tensiones superficiales en fluidos de *LJ* [Gloor, Jackson, Blas, y de Miguel, 2005], en diferentes modelos moleculares para el agua [Vega y de Miguel, 2007], en moléculas simples y en alcanos [Ghoufi, Goujon, Lachet y Malfreyt, 2008; Ibergay, Ghoufi, Goujon, Ungerer, Boutin, Rousseau y Malfreyt, 2007], así como en cadenas de esferas *LJ* [Blas, MacDowell, de Miguel y Jackson, 2008].

El método *WIN*, ofrece una estrategia diferente para tratar las deformaciones de la caja [MacDowell y Bryk, 2007]. En este caso, finalizado cada ciclo de simulación, la caja sufrirá una fluctuación de área a volumen constante. De esta forma, los intentos de deformación de la caja de simulación, se aceptan o rechazan según un estricto esquema de Metrópolis, es decir mediante el análisis del factor de Boltzmann de una nueva configuración, tras realizar un cambio de área, y su comparación con la energía de la precedente. El intento de movimiento es así, aceptado con probabilidad

$$A(n|o) = \min \left(1, e^{-\beta [U(n) - U(o)] - \beta [W(n) - W(o)]} \right) \quad (2.163)$$

Dado que con este método, el sistema podría deformarse espontáneamente al decrecer el área interfacial, alcanzado una forma de caja infinitamente alargada y estrecha, una simple función de peso W debería fijar el rango de deformaciones permitidas, dando lugar a una distribución de probabilidad de cambio de área

$$P(A) = e^{-\beta (2\gamma \sigma^2 A - p_{\perp} V)} e^{-\beta W(A)} \quad (2.164)$$

y la tensión superficial de la interfase puede ser calculada a partir de la ec. 2.152, ya sea por ajuste de mínimos cuadrados de $\text{Ln } P(A)$ vs. A , o incluso desde un simple promedio de A .

Obviamente, la elección adecuada de la función de peso W , es crucial para el buen desarrollo del método. A primera vista, una contribución que compita frente al término dominante γA , con el fin de producir un estado de equilibrio bien definido, parecería la más adecuado. Desafortunadamente, debido al pequeño tamaño del sistema considerado, el valor de equilibrio de A , debe estar dentro de un intervalo bastante limitado, lo cual en la práctica se traduce en un buen conocimiento a priori de γ . MacDowell propone el uso de una función impulso unitaria, definida como

$$e^{-\beta W(A)} = \begin{cases} 0 & \rightarrow A < A_{\min} \\ 1 & \rightarrow A_{\min} < A < A_{\max} \\ 0 & \rightarrow A > A_{\max} \end{cases} \quad (2.165)$$

Si bien en la propuesta original del método *WIM*, el muestreo se plantea para una variación continua de la superficie de la caja de simulación [MacDowell y Bryk, 2007], nada impide que el muestreo pueda ser realizado sobre un conjunto discreto de valores de área [de Miguel, 2008].

El método *WIM* es muy robusto y versátil, tal vez con un menor riesgo de problemas prácticos que el *TAM* y puede ser igualmente empleado para el cálculo con modelos de potencial continuos y discontinuos. Se han obtenido así, resultados de la tensión superficial para fluidos con potencial de *LJ* y *SW*, para dímeros *LJ* [MacDowell, Müller, Vega y Binder, 2000], cadenas *LJ* [Blas, MacDowell, de Miguel y Jackson, 2008; MacDowell y Bryk, 2007], así como para la tensión interfacial de cadenas de esferas duras y de esferas *LJ*, en su interacción con paredes rígidas [MacDowell y Bryk, 2007]. Por nuestra parte, en esta tesis hemos optado por el uso del procedimiento *WIN* para el cálculo de la tensión superficial, convenientemente adaptado para las simulaciones de fluidos con potencial de Kihara.

2.5.4 Implementación práctica del método de cálculo de la tensión superficial

Elegida una caja de simulación de dimensiones adecuadas como para mantener dominios suficientemente significativos de las fases coexistentes, las simulaciones son realizadas mediante algoritmos estándar de tipo canónico. Después de realizar cada ciclo de N movimientos de partículas, se procede a la deformación de la caja mediante la elección de un incremento δS en el área de las bases cuadradas, el cual se elige dentro de un intervalo acotado $[A_{\min}, A_{\max}]$ para proponer un nuevo valor de prueba del área

$$S_{\text{new}} = L_{\text{new}}^2 \quad \rightarrow \quad L_{\text{new}} = S_{\text{new}}^{1/2} = (S_{\text{old}} + \delta S)^{1/2} \quad (2.166)$$

y consecuentemente, con la corrección de la arista principal para mantener constante el volumen

$$V = L_{new}^2 H_{new} \rightarrow H_{new} = \frac{V}{L_{new}^2} = \frac{V}{S_{new}} = \frac{V}{(S_{old} + \delta S)} \quad (2.167)$$

A partir de aquí, las partículas de la caja de simulación deben ser reasignadas en sus nuevas coordenadas y se procede a analizar la aceptabilidad de esta nueva configuración de Monte Carlo. Si resulta aceptada, el valor del área (en unidades de σ^2) pasa a ser almacenado como parte del conjunto muestral A , en el cual tendremos al final de la simulación, un conjunto de n valores de área aceptables

$$A = \{A_j\} \quad j = 1, \dots, n \quad (2.168)$$

a partir de los cuales pueden calcularse los siguientes estimadores estadísticos

$$\langle A \rangle = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n A_j \quad (2.169)$$

$$\langle A^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n A_j^2 \quad (2.170)$$

$$A_{\min} = \text{Min}\{A_j\} \quad A_{\max} = \text{Max}\{A_j\} \quad (2.171)$$

$$\Delta A = A_{\max} - A_{\min} \quad A_{1/2} = \frac{1}{2}(A_{\max} + A_{\min}) \quad (2.172)$$

Con el conjunto muestral, también puede calcularse una curva de distribución de probabilidad a partir de los histogramas normalizados de frecuencias de aparición. Establecemos así un conjunto de km histogramas (conviene trabajar con no más de 10 para evitar un excesivo ruido en la curva final), que abarcarán el conjunto de datos muestrales con extremos $[A_{\min}, A_{\max}]$. En base a esta condición, la anchura de histograma, queda definida por

$$\delta A = \frac{\Delta A}{km} = \frac{A_{\max} - A_{\min}}{km} \quad (2.173)$$

Para calcular el número de miembros pertenecientes a cada histograma, se realiza un bucle sobre el conjunto de datos n , aplicando la regla

$$k = 1 + \text{INT}\left(\frac{A_j - A_{\min}}{\delta A}\right) \rightarrow \text{hist}(k) = \text{hist}(k) + 1 \quad (k = 1, \dots, km) \quad (2.174)$$

siendo $INT(x)$ el valor entero resultante del truncamiento sin redondeo, del número real x . La función de distribución de probabilidad, corresponde finalmente a la normalización de los histogramas

$$P = \{P_k\} \rightarrow P_k = \frac{A_k}{n} \quad (k=1, \dots, km) \quad (2.175)$$

siendo además conviene comprobar que la distribución verifica las siguientes condiciones obligadas

$$\sum_{k=1}^{km} hist(k) - n = 0 \quad \sum_{k=1}^{km} P(k) = 1 \quad (2.176)$$

Disponer de la distribución discreta, nos permite obtener una nueva estimación del valor medio del área, esta vez con peso estadístico

$$\bar{A} = \sum_{k=1}^{km} P_k \bar{A}_k \rightarrow \bar{A}_k = A_{\min} + \frac{(2k-1)}{2} \delta A \quad (2.177)$$

así como del promedio cuadrático, relacionable con la desviación estándar de la muestra

$$\overline{A^2} \simeq \sum_{k=1}^{km} P_k \bar{A}_k^2 \quad (2.178)$$

e incluso del valor más probable, correspondiente al valor central del intervalo de mayor probabilidad

$$P_\alpha = \text{Max}\{P_k\} \Leftrightarrow A_{m.p.} = \bar{A}_\alpha \pm \frac{1}{2} \delta A = A_{\min} + \frac{(2\alpha-1)}{2} \delta A \pm \frac{1}{2} \delta A \quad (2.179)$$

La probabilidad $P(A)$ de la aparición de un cierto valor de área A , responde a la expresión teórica de la ec. 2.152, que debe ser reexpresada si el área de la base de la celdilla está calculada en función del diámetro σ de las partículas

$$P(A) = e^{-\beta(2\gamma\sigma^2 A - p_\perp V)} \quad (2.180)$$

La forma linealizada de la ec. 2.180 es

$$\text{Ln } P(A) = -2\beta\gamma\sigma^2 A + \beta p_\perp V \quad (2.181)$$

tal que

$$Y = -\xi X + b \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Y = \ln P(A) \\ X = A \end{cases} \quad \begin{cases} \xi = 2\beta\gamma\sigma^2 \\ b = \beta p_{\perp} V \end{cases} \quad (2.182)$$

Esta expresión resulta idónea para ajustar los datos experimentales de la distribución y obtener de la pendiente, el valor de la tensión superficial γ con un esquema semejante al que se presenta en la Fig. 2.11 para un caso particular de la interfase de un sistema de Kihara

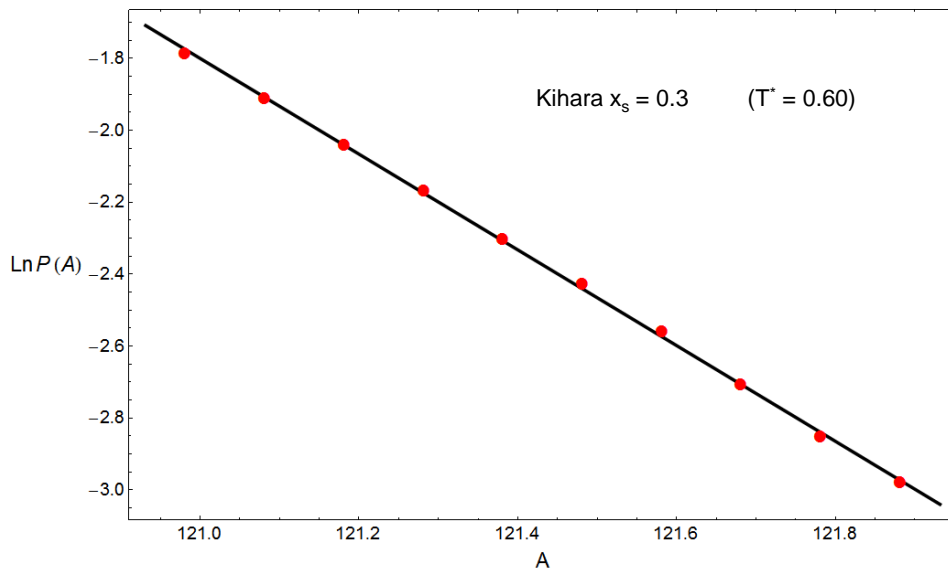


Figura 2.11: Ajuste lineal de la función que aparece en la ec. 2.181 ($\ln P$ vs A) a partir de cuya pendiente podemos calcular la tensión superficial, según el esquema de asignaciones realizado en la ec. 2.182). $P(A)$ es la probabilidad de cambio para un área dada A .

siendo todavía algo más conveniente definir una tensión superficial reducida, tal que

$$\gamma^* = \gamma \frac{\sigma^2}{\varepsilon} \quad (2.183)$$

de donde puede inferirse que

$$\xi = 2\beta\gamma\sigma^2 = \frac{2}{kT}\gamma\sigma^2 = \frac{2}{\varepsilon T^*}\gamma\sigma^2 = \frac{2}{T^*}\gamma \frac{\sigma^2}{\varepsilon} = \frac{2}{T^*}\gamma^* \quad (2.184)$$

Un cálculo alternativo, más rápido de realizar pero algo menos exacto, pasa por resolver la ecuación que determina el valor de expectación del área

$$\frac{\langle A \rangle - A_{1/2}}{\Delta A} = \frac{1}{2\beta\gamma\sigma^2\Delta A} - \frac{1}{2} \left(\frac{1 + e^{-2\beta\gamma\sigma^2\Delta A}}{1 - e^{-2\beta\gamma\sigma^2\Delta A}} \right) \quad (2.185)$$

$$\langle A \rangle = A_{1/2} + \frac{1}{\xi} - \frac{\Delta A}{2} \left(\frac{1 + e^{-\xi\Delta A}}{1 - e^{-\xi\Delta A}} \right) \quad (2.186)$$

donde hemos visto en la ec. 2.172, las definiciones para ΔA y $A_{1/2}$

La raíz $\xi = \xi_0$ de la ec. 2.186 es el valor de máxima verosimilitud estimado para γ , el cual puede ser resuelto mediante algún procedimiento numérico, como el de Newton-Raphson, donde la aproximación de primer orden puede ser obtenida mediante el truncamiento del desarrollo en serie

$$\langle A \rangle - A_{1/2} \approx \frac{1}{\xi_0} - \frac{1}{\xi_0} - \frac{\Delta A^2}{12} \xi_0 + \frac{\Delta A^4}{720} \xi_0^3 + \dots \approx -\frac{\Delta A^2}{12} \xi_0 \quad (2.187)$$

donde el valor

$$\xi_0 \approx 12 \frac{[A_{1/2} - \langle A \rangle]}{\Delta A^2} \quad (2.188)$$

puede ser utilizado como punto de partida, produciéndose una convergencia en menos de cuatro iteraciones. De hecho, esta aproximación podría ser incluso una solución bastante razonable, ya que produce desviaciones de menos de un 3% sobre la solución exacta para el rango de valores

$$\frac{A_{1/2} - \langle A \rangle}{\Delta A} \in [-0.1, +0.1] \quad (2.189)$$

2.6 Simulación por MC de un fluido con potencial de Kihara esférico

2.6.1 Alcance de este estudio de simulación

Desde el desarrollo pleno de los métodos de simulación aplicados al estudio de fluidos en las décadas

de los años 50 y 60 del pasado siglo, y la posterior generalización del uso de computadores, cada vez más potentes y accesibles, desde mediada la década de los 70', una gran cantidad de potenciales intermoleculares teóricos, han sido estudiados por simulación. Sin duda, de entre todos ellos, el más ampliamente descrito ha sido el de Lennard-Jones (12-6) [Johnson, Zollweg, y Gubbins, 1993; Adachi, Fijihara, Takamiya y Nakanishi, 1988; Lotfi, Vrabec y Fischer, 1992], tal vez el potencial más simple que recoge la esencia fundamental de las interacciones entre las moléculas que aparecen en la naturaleza. Junto a este, otros muchos potenciales han sido objeto de interés teórico y de estudio mediante simulación, tales como el de *esferas duras* (HS) [Kolafa, Labik, Malijevsky, 2002; Mulero, 2008], *pozo cuadrado* (SW) [Lee y Sandler, 1987; Lee y Chao, 1987], Sutherland [Díez, Largo y Solana, 2007], Mie (n-6), etc., así como diversos modelos de potencial para moléculas no esféricas, tanto de cuerpos “duros” como “blandos” y con momentos multipolares.

Curiosamente, en la bibliografía existe una casi completa e inquietante carencia de estudios, tanto teóricos como de simulación, sobre fluidos con potencial de Kihara esférico. No es así, en el caso de los fluidos con potencial de Kihara de mínima distancia [Kihara, 1963], y por tanto con dependencia angular intrínseca, que ha sido ampliamente utilizado en la descripción de cuerpos convexos duros [Boublik, 1981] y blandos [Boublik, 1987; 1988], y objeto de una gran cantidad de estudios de simulación [Kantor y Boublik, 1988; Vega y Frenkel, 1989; Vega y Lago, 1990; Vega et al., 1992; Garzón et al., 1994; MacDowell et al., 1997]

Por las características del estudio que presentamos en esta tesis, resulta de especial importancia disponer de datos experimentales “exactos”, sobre diversas propiedades termodinámicas de fluidos con potencial de Kihara esférico, en orden a establecer comparaciones claves con los modelos teóricos que presentamos. Recuérdese que para este potencial, los parámetros arbitrarios de profundidad de pozo de potencial (ϵ) y de distancia de interacción nula (σ), son absorbibles dentro de las variables reducidas del sistema, mientras que con el diámetro de núcleo interno repulsivo (r_s), no podemos hacer algo semejante.

En líneas generales, podemos comenzar por señalar que en el desarrollo de esta tesis, hemos realizado una gran cantidad de simulaciones de Monte Carlo, cubriendo amplias regiones de temperatura y densidad reducida, tanto en la región subcrítica como supercrítica, así como una simulación específica en condiciones de coexistencia líquido-vapor. Este estudio completo ha sido repetido para cinco sistemas Kihara, caracterizados por diámetros de núcleo duro reducido $x_s = r_s/\sigma = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$. Obsérvese que el valor $x_s = 0.0$ es estrictamente coincidente con el sistema Lennard-Jones, lo cual nos permitirá establecer también interesantes comparaciones sobre este valor límite.

En concreto, para cada sistema Kihara, se ha comenzado por estudiar el equilibrio líquido-vapor mediante simulaciones en el colectivo NVT, en unas 8 condiciones de temperatura equiespaciadas, abarcando un intervalo aproximado de 0.60 - 0.85 veces la temperatura crítica (T_c).

A partir de los resultados de la curva de coexistencia se ha realizado una nueva serie de simulaciones de fase única encaminados ahora a obtener la presión de equilibrio para una densidad y temperaturas dadas. A continuación, de nuevo sobre las condiciones de coexistencia, se ha procedido a realizar simulaciones para la determinación de los perfiles de densidad interfaciales y los valores de tensión

superficial. Si bien, la tensión superficial puede ser obtenida de forma simultánea con las densidades de coexistencia, la necesidad de realizar fluctuaciones de la caja de simulación, conlleva una mayor incertidumbre en los resultados del perfil de densidad resultante, lo que redundará en una ligeramente menor exactitud en el cálculo de las densidades asintóticas de equilibrio líquido-vapor. Ante esta situación, hemos preferido separar ambos cálculos en simulaciones independientes. Por una parte se realizó el estudio del equilibrio líquido-vapor, manteniendo fijas las características de la caja de simulación, y posteriormente, sobre las configuraciones resultantes, prácticamente sin someterla a nuevos ciclos de equilibrado, se procedió al cálculo de la tensión superficial.

Tras la delimitación de la curva de coexistencia, incluyendo una extrapolación numérica de las coordenadas críticas, se ha estudiado la región de fase única, sub y supercrítica, para lo cual se ha seleccionado una malla regular de condiciones $\rho^* - T^*$, cubriendo aproximadamente el intervalo $\rho^* = 0.1 - 1.0$ en unas 5 isothermas de la región supercrítica y un pequeño conjunto de densidades de la región estable y metaestable para unas 8 isothermas subcríticas. En total se ha obtenido unos 120 datos de presión y energía interna por cada sistema de Kihara.

Los resultados obtenidos en estas simulaciones serán discutidos detalladamente en el capítulo 3, estableciéndose comparaciones con las predicciones de algunos modelos teóricos.

2.6.2 Descripción del proceso y de las condiciones de simulación

Simulaciones en condiciones de fase fluida única

Las simulaciones en fase única, se han llevado a cabo mediante la utilización de una caja de simulación cúbica, cuyo tamaño de arista se ajusta a las condiciones de densidad fijada y del número de partículas presentes en la caja, según la expresión

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{N}{L^3} \quad \rightarrow \quad L = \left(\frac{N}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.190)$$

Para este tipo de estudios se han realizado simulaciones de Monte Carlo en el colectivo NVT con 256 partículas, $5 \cdot 10^4$ ciclos de equilibrado y $5 \cdot 10^4$ ciclos de producción, donde cada *ciclo*, consiste en el intento de movimiento de MC de las N partículas del sistema. La primera configuración inicial de las partículas del sistema fue una estructura cristalina regular de tipo *FCC* (*face centered cubic*), la cual se sometió a un prolongado proceso de equilibrado mediante diversas etapas de calentamiento y cambio de densidad, hasta conseguir una configuración base suficientemente aleatorizada. A partir de esta configuración inicial, cada una de los sucesivos estudios de simulación partió de las configuraciones resultantes en estudios precedentes, tomando en cualquier caso la precaución de volver a equilibrar el sistema bajo las nuevas condiciones termodinámicas y de procurar que la

simulación anterior fuera siempre de mayor densidad y de más baja temperatura para evitar la posible “congelación” del sistema en un estado cuasi-vítreo.

En atención al amplio conjunto de sistemas de Kihara y de condiciones termodinámicas que pretendíamos estudiar, el valor del radio de corte utilizado $R_c = 2.5 \sigma$, fue fijado en un valor deliberadamente prudente. Los estudios de contraste que hicimos sobre el potencial de LJ y sus comparación con datos bibliográficos [Johnson, Zollweg, Gubbins, 1993] muestran claramente que esta distancia de corte podría dar resultados que encajan perfectamente, dentro de la incertidumbre experimental, con los valores disponibles en la bibliografía para los que se utilizan distancias de corte y colectivos moleculares algo más amplios. Lógicamente este radio de corte nos obliga a considerar correcciones de largo alcance que, en este caso fueron de carácter homogéneo. Debemos recordar que este tipo de correcciones son notablemente más sencillas de formular y de computar que las inhomogéneas, y si bien, los resultados de ambos procesos pueden llegar a ser coincidentes, se hace imprescindible con estas últimas, una muy fina discretización de la celdilla unidad.

Finalmente, a manera de resumen, en la *Tabla 2.1*, puede verse una ficha con las principales características y controles utilizados en las simulaciones.

	Simulación monofásica	Simulación del ELV
Colectivo de simulación	<i>NVT</i>	<i>NVT</i>
Número de partículas	256	2048
Número de ciclos de equilibrado	$5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^5$
Número de ciclos de producción	$5 \cdot 10^4$	10^6
Radio de corte	2.5σ	2.5σ
Correcciones de largo alcance	homogéneas	inhomogéneas

Tabla 2.1 : Ficha de simulaciones con las principales características del muestreo de Monte Carlo utilizado para el estudio de los fluidos de Kihara en fase única y en equilibrio simultáneo de las fases líquido y vapor.

Simulaciones del equilibrio líquido-vapor

Para las simulaciones de equilibrio líquido-vapor (*ELV*) y para las de cálculo de la tensión superficial, se han realizado $5 \cdot 10^5$ ciclos de equilibrado y 10^6 ciclos de producción.

La caja de simulación utilizada es ahora de tipo prismática con base cuadrada, de forma que en la parte central quede situado el líquido y en ambos extremos su vapor en equilibrio. Para conseguir una adecuada fracción de reparto entre ambas fases, se han realizado algunos tanteos previos en orden a optimizar algunas de las condiciones empleadas. En concreto se buscó que la región de líquido central, tuviera aproximadamente el mismo tamaño y número de partículas que las simulaciones en fase única, repartiéndose el resto de las partículas en una extensa región de vapor. Finalmente, se fijaron las relaciones de tamaño entre las aristas de la base ($L_x = L_y$) y la longitud principal de la caja (L_z) en una

relación aproximada de

$$\frac{L_z}{L_x} \approx 6.7 \quad (2.191)$$

Para la primera configuración inicial de partículas, se partió de nuevo de una red cristalina *FCC* de 2048 partículas a muy alta densidad, la cual fue sometida a un más amplio proceso de equilibrado que en el caso monofásico y posterior reubicación en la mencionada celdilla prismática, hasta conseguir un reparto equilibrado entre las regiones del líquido y del vapor. Lógicamente, cada una de las nuevas simulaciones ya partió de los resultados equilibrados de la inmediatamente precedente.

Las condiciones de simulación obligan en este caso a considerar correcciones de largo alcance de carácter inhomogéneo, las cuales fueron reprogramadas específicamente para el potencial de Kihara, siguiendo el esquema descrito en el *epígrafe* 2.4.3.

Como hemos mencionado anteriormente, las simulaciones han sido realizadas tratando de cubrir el intervalo de coexistencia que abarca desde temperaturas probablemente cercanas a la temperatura triple hasta valores de 0.85 veces la temperatura crítica. Naturalmente ambas temperaturas son desconocidas antes de comenzar la simulación y tampoco existen datos bibliográficos al respecto.

Para estimar la temperatura crítica, hemos hecho uso de la ecuación de estado de Tang y Lu [Tang y Lu, 2001], que analizaremos en el Capítulo 3. Naturalmente, puesto que es bien conocido que las ecuaciones de estado basadas en perturbaciones, tienden a sobreestimar el valor de la temperatura crítica del sistema, y ya que las simulaciones realizadas en tiempos de cálculo razonables no suelen alcanzar resultados satisfactorios por encima de $0.85 T_c$, se hace necesaria una cierta extrapolación de resultados para fijar los límites óptimos de variación. En concreto, para el potencial de Lennard-Jones, el cociente entre la T_c^* de la *eos* de Tang y Lu y su valor experimental comúnmente aceptado [Lotfi, Vrabec y Fischer, 1992], resulta ser

$$\frac{T_c^*(eos)}{T_c^*(exp)} \approx \frac{1.390}{1.313} \approx 1.06 \quad (2.192)$$

A partir de esta relación, admitiendo que se mantenga aproximadamente constante en el resto de sistemas Kihara, podemos estimar las temperaturas críticas de cada sistema, e incluso establecer el rango de temperatura más alta susceptible de muestreo ($0.85 T_c$).

Desafortunadamente, tampoco se dispone de información acerca de la temperaturas triples (T_i) para los diferentes potenciales de Kihara, por lo que el límite más bajo de temperatura, ha sido elegido por simple escalado proporcional con el potencial de Lennard-Jones, para el que se encuentra la relación [Agrawal y Kofke, 1995; Mastny y de Pablo, 2007]

$$\frac{T_c^*(\text{exp})}{T_t^*(\text{exp})} \approx \frac{1.313}{0.694} \approx 1.9 \quad (2.193)$$

es decir aproximadamente el 53 % de la crítica. Asumiremos que esta misma proporcionalidad se mantiene aproximadamente constante en los otros sistemas Kihara. Además, para evitar posibles vitrificaciones del fluido, que no serían adecuadamente estudiadas mediante el procedimiento aquí empleado, puede resultar conveniente no trabajar con temperaturas que estén más debajo de 1.1 veces la temperatura triple. Naturalmente un estudio completo del diagrama de fases, debería incluir simulaciones específicas del equilibrio sólido-líquido, que hasta el momento, no han sido abordados.

A posteriori, hemos podido comprobar la validez práctica de estas conjeturas, y tras realizar las estimaciones pertinentes, finalmente hemos trabajando con los valores que aparecen reflejados en la *Tabla 2.2*

Kihara x_s	T_c^* (estimada)	T_t^* (estimada)	intervalo práctico de temperaturas
0.0	1.313	0.69	0.75 – 1.10
0.1	1.144	0.60	0.65 – 1.00
0.3	0.866	0.46	0.50 – 0.85
0.5	0.648	0.34	0.35 – 0.56
0.7	0.458	0.24	0.26 – 0.40

Tabla 2.2 : Valores de temperatura crítica y triple, estimados para el sistema Kihara, a partir de predicciones teóricas y escalado directo con las propiedades del sistema Lennard-Jones. Se indica también el rango de temperaturas prácticas para el que se espera un comportamiento razonable del proceso de simulación ($1.1 T_t^* < T^* < 0.85 T_c^*$)

La simulación en el colectivo NVT, tal y como está programado, no ofrecía la posibilidad de obtener directamente los valores de presión para las condiciones de equilibrio. Se hizo así necesario recurrir a una nueva serie de simulaciones, esta vez en fase única, realizadas sobre las coordenadas de densidad y temperatura obtenidas previamente para el equilibrio líquido-vapor.

En estas simulaciones, se observa que, para una misma temperatura, los datos de presión en la región líquida y del vapor no son plenamente coincidentes. De hecho los valores de presión en el líquido, varían bruscamente y con frecuencia, toman valores negativos. En realidad este comportamiento anómalo, no esconde ningún error de procedimiento, ya que todo parece indicar que la brusca variación de las isothermas, con pendiente muy vertical, característica de la ecuación de estado en el bucle interior a la curva de coexistencia, es la responsable de esta situación. En esta región del líquido, pequeños cambios en la densidad, pueden suponer grandes desviaciones en la presión. La solución al problema, pasa por aceptar como valores de la presión de saturación, aquellos que corresponden a la rama del vapor, mucho más suaves y de variación coherente.

2.7 Resumen y conclusiones del Capítulo 2

En este capítulo se han descrito los estudios de simulación realizados sobre sistemas de partículas que interaccionan con potencial de Kihara esférico, concretándose en los siguientes aspectos más relevantes:

- Simulaciones de Monte Carlo *NVT* de fluidos con potencial de Kihara para los valores de núcleo duro $x_s = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5$ y 0.7 , hasta el momento inéditas en la literatura.
- Determinación de la presión y energía interna de las regiones de fases única, en el intervalo de densidades reducidas $0.1 \leq \rho^* \leq 1.0$, y de temperaturas sub y supercríticas, que abarcan aproximadamente hasta 4 veces la temperatura crítica de cada sistema.
- Determinación de las coordenadas de coexistencia líquido-vapor, así como de la entalpía de vaporización, energía interna de coexistencia, perfil de densidad y tensión superficial de los diferentes sistemas de Kihara.
- Aplicación del método *WIN* (*wandering interface method*) para la determinación de la tensión superficial de la interfase, consistente básicamente en realizar muestreos de Monte Carlo con fluctuaciones del área de la caja de simulación a volumen constante.
- Implementación de correcciones de largo alcance en el equilibrio líquido-vapor, las cuales son forzosamente de carácter inhomogéneo. Para tal fin, se ha recurrido a una discretización de la celda de simulación mediante distribuciones cuasi-superficiales que interaccionan de forma homogénea, y que han sido convenientemente adaptadas al comportamiento del potencial de Kihara.

Capítulo 3

ECUACIÓN DE ESTADO PERTURBATIVA PARA SISTEMAS CON POTENCIAL DE KIHARA ESFÉRICO

"Mathematics is not real, but it feels real. Where is this place?"

"To those who do not know mathematics it is difficult to get across a real feeling as to the beauty, the deepest beauty, of nature ... "

Richard Feynman 1918-1988

"... el llocu ye'l tocín de toles olles"

("... las perturbaciones son un formalismo altamente ubicuo")

mis vecin@s de Cofiño

3.1 Introducción

Bajo el nombre genérico de teorías de perturbaciones se encuentra una de las herramientas más potentes y versátiles de la física matemática, a partir de las cuales se ha podido abordar el estudio teórico y la predicción práctica de propiedades de sistemas que por su complejidad intrínseca, escapan a un análisis simple. Puede decirse que, en buena medida gracias a los planteamientos perturbativos, en muchos casos hemos logrado salvar la enorme distancia que a menudo separa la simplicidad de los modelos teóricos de comportamiento simple y la notable, a veces extrema, complejidad que caracteriza a los sistemas reales.

El origen de las teorías de perturbaciones es ya antiguo, y se remonta a los estudios sobre Mecánica celeste de L. Euler y de J.L. Lagrange en el siglo XVIII, si bien el propio Newton ya intuyó la necesidad de trabajar con herramientas afines [Goldstein, 1990]. El problema de la interacción mutua entre dos cuerpos a través de algún campo de fuerzas tiene siempre una formulación exacta, y en muchos casos también una solución analítica. No es así en el caso de la colisión de tres o en general de N cuerpos interaccionantes, problemas para los que no se conoce una solución exacta. Es ahí donde las teorías de perturbaciones permiten establecer un algoritmo de solución aproximada, en forma de serie correctora, y en principio con un grado de aproximación arbitrario si las condiciones del problema muestran la necesaria convergencia.

La idea que subyace es realmente simple, si bien su implementación práctica puede que no serlo tanto. En esencia, si conocemos el origen y la forma de calcular ciertas propiedades físicas de un determinado sistema físico, podremos tratar de predecir estas propiedades en otros sistemas físicos cercanamente parecidos al anterior, mediante algún tipo de corrección de los resultados iniciales. Matemáticamente este planteamiento encaja con facilidad dentro de lo que se conoce como desarrollos en serie sobre un punto de referencia.

Parece por tanto evidente que la posibilidad de tratar la interacción de N cuerpos, aunque solo sea de forma aproximada, enlaza directamente con los objetivos de la termodinámica estadística, y son numerosísimos los estudios realizados en este ámbito desde que van der Waals, en 1873, planteara la descripción de los equilibrios de fase fluidos mediante una ecuación de estado que incluía los rudimentos de lo que más tarde se convertiría en la genuina teoría de perturbaciones para líquidos. En este sentido, suele atribuirse el origen de la primera sistematización coherente de los métodos perturbativos en mecánica estadística a [Zwanzig, 1954], si bien pasó mucho más desapercibido otro trabajo precedente de [Longuet-Higgins, 1951], en el cual se relacionaba la energía libre de un sistema no ideal con la de un sistema ideal a la que se añadían términos correctores dependientes de las interacciones pares entre partículas [Gray y Gubbins, 1984].

Básicamente el trabajo de Zwanzig, algo más explícito que el de Longuet-Higgins, mostraba de modo genérico la manera de relacionar la energía libre de un sistema de referencia genérico con la de otro

sistema próximo, mediante un desarrollo en serie de potencias inversas de la temperatura, donde los coeficientes de este desarrollo, estaban asociados a la propia estructura del fluido de referencia. Para plantear este desarrollo, comenzamos por descomponer el potencial total de interacción, en una componente de referencia, no perturbada, a la que llamaremos $U_0(r_N)$, y que supondremos de mayor importancia que una segunda componente, perturbativa, que consistirá en la diferencia de $U_0(r_N)$ con el potencial total, y a la que denominaremos $U_p(r_N)$

$$U(r_N) = U_0(r_N) + U_p(r_N) \rightarrow U_p(r_N) = U(r_N) - U_0(r_N) \quad (3.1)$$

de forma que la integral de configuraciones puede ser escrita como

$$Z_N = \int \dots \int e^{-\beta [U_0(r_N) + U_p(r_N)]} dr_1 \dots dr_N \quad (3.2)$$

y si multiplicamos y dividimos por el término

$$Z_N^0 = \int \dots \int e^{-\beta U_0(r_N)} dr_1 \dots dr_N \quad (3.3)$$

tendremos

$$Z_N = Z_N^0 \frac{\int \dots \int e^{-\beta [U_0(r_N) + U_p(r_N)]} dr_1 \dots dr_N}{\int \dots \int e^{-\beta U_0(r_N)} dr_1 \dots dr_N} = Z_N^0 \left\langle e^{-\beta U_p(r_N)} \right\rangle_0 \quad (3.4)$$

es decir que la integral de configuraciones puede ser expresada a través de la correspondiente al sistema de referencia y del promedio de la perturbación, con el mismo sistema de referencia actuando como función de peso estadístico.

Puesto que en general, el colectivo canónico es la vía más sencilla para describir los sistemas termodinámicos simples, la energía libre será también el principal candidato para ejercer de potencial termodinámico sobre el que basar el resto de los cálculos de propiedades termodinámicas, ya que de forma inmediata puede ser relacionada con la integral de configuración

$$A - A^{id} = -kT \ln Z_N = -\frac{1}{\beta} \ln Z_N^0 - \frac{1}{\beta} \ln \left\langle e^{-\beta U_p(r_N)} \right\rangle_0 \quad (3.5)$$

El promedio de la ecuación anterior puede ser desarrollado en serie de la temperatura inversa, resultando

$$\left\langle e^{-\beta U_p(r_N)} \right\rangle_0 = 1 - \beta \left\langle U_p(r_N) \right\rangle_0 + \frac{\beta^2}{2!} \left\langle U_p^2(r_N) \right\rangle_0 + \dots \quad (3.6)$$

$$-\frac{1}{\beta} \text{Ln} \left\langle e^{-\beta U_p(r_N)} \right\rangle_0 = \left\langle U_p(r_N) \right\rangle_0 + \frac{1}{2} \beta \left[\left\langle U_p^2(r_N) \right\rangle_0 - \left\langle U_p(r_N) \right\rangle_0^2 \right] + \dots \quad (3.7)$$

que sustituido de nuevo en la ec. 3.5, proporciona finalmente

$$A - A^{id} = A_0 + \left\langle U_p(r_N) \right\rangle_0 - \frac{1}{2} \beta \left[\left\langle U_p^2(r_N) \right\rangle_0 - \left\langle U_p(r_N) \right\rangle_0^2 \right] + \dots \quad (3.8)$$

donde la contribución del sistema de referencia a la energía libre A_0 , vienen dada por

$$A_0 = -\frac{1}{\beta} \text{Ln} Z_N^0 \quad (3.9)$$

Más tarde, pudo deducirse que, al menos el primero de estos términos, puede ser fácilmente relacionado con la función de distribución radial del sistema de referencia, mediante

$$\left\langle U_p(r_N) \right\rangle_0 = \frac{1}{2} \rho^2 V \int u_p(r) g^{(2)}(r) d\vec{r} \quad (3.10)$$

mientras que para el segundo término, que incluye funciones de correlación de tercer y cuarto orden, la expresión formal se hace bastante más compleja [McQuarrie, 2000].

Pese al innegable avance, este trabajo resultó ser puramente académico, ya que el propio Zwanzig fue incapaz de proponer un sistema de referencia adecuado, que garantizara una rápida convergencia en la descripción de potenciales de tipo realista y que al mismo tiempo tuviera unas propiedades, incluyendo la *RDF*, bien conocidas.

La verdadera aplicación práctica de esta teoría no vendría hasta una década más tarde, como consecuencia de varios hitos cruciales en la historia de la *Teoría de Líquidos* que se produjeron casi simultáneamente y que desencadenaron algo semejante a un proceso “inflacionario” en este área del conocimiento. Sin ánimo de realizar una descripción exhaustiva en tiempo y contenidos, podemos destacar que tras el aparente estancamiento de la termodinámica estadística clásica, ante la evidencia de que no resulta factible el cálculo exacto de la integral de configuraciones Z_N para potenciales de comportamiento ni cercanamente realistas, en 1914, Ornstein y Zernike derivaron una ecuación integral que, con carácter general, describía la correlación entre dos partículas interaccionantes en presencia de una tercera [Ornstein y Zernike, 1914; Frisch y. Lebowitz, 1964]. Su aplicación directa a fluidos, distaba mucho de ser factible, pero en 1958 Percus y Yevik desarrollaron una primera

relación de cierre aproximada [*Percus y Yevik, 1958*], y en general altamente efectiva, para establecer una ligadura complementaria entre la función de corrección total $h(r)$ y directa $c(r)$ de dicha ecuación integral. Tan solo unos años más tarde, al principio de la década de los 60', Wertheim resolvió exacta y semi-analíticamente esta ecuación integral para un fluido de esferas duras, y casi simultáneamente Thiele, hizo lo propio con mezclas de esferas duras [*Wertheim, 1963; Thiele, 1963*]. A estos avances le seguiría algo después la famosa ecuación de Carnahan y Starling, una expresión analítica simple que predice con gran precisión, al menos hasta densidades algo superiores a la mitad del máximo empaquetamiento posible, el factor de compresibilidad del fluido de esferas duras [*Carnahan y Starling, 1969*].

Simultáneamente, las primeras simulaciones por ordenador con una cierta vocación cuantitativa, comienzan a desarrollarse. Aunque no resulta sencillo realizar un resumen apresurado del modo en que se desarrolló tan interesante proceso, casi estamos tentados de señalar que en la década de los 60', los estudios de simulación se centraron en trabajos teóricos, y en general cualitativos, acerca de la ergodicidad y de la posible influencia que tiene sobre los cambios de fase, el tipo de potencial intermolecular asignado al fluido [*Alder y Wainwright, 1957, 1959; Alder et al., 1972*]. En este sentido es especialmente notable la detección de una transición de fase en un fluido sin interacciones atractivas, como es el de esferas duras [*Hoover y Ree, 1968*]. A finales de la década de los 70', una nueva corriente de intereses hace su aparición, pareja a los notables avances que se produjeron en el desarrollo de ordenadores, mucho más rápidos y accesibles. Se obtienen así, resultados cuantitativos sobre sistemas con potenciales cercanos al de las moléculas reales, en general esféricas, aunque con un creciente grado de sofisticación en la inclusión de interacciones triples y correcciones cuánticas. El potencial de Lennard-Jones, y los fluidos reales muy próximos a él, como los gases nobles, son profusamente estudiados [*McDonald y Singer, 1967, 1969; Hansen y Verlet, 1969; Barker y Henderson, 1976*]. Los resultados obtenidos en década y media de simulación, junto a trabajos experimentales de difusión de neutrones [*Vineyard, 1958; Rahman 1964*], mostraron con gran claridad que la estructura estadística de un fluido sencillo como el argón, apenas se distinguía de la de un fluido de esferas duras de diámetro apropiado.

3.1.1 Modelos clásicos de teorías de perturbaciones

A partir de estos trabajos, tras la correcta caracterización de un sistema de esferas duras, diversos trabajos teóricos procedieron a la revisión del planteamiento perturbativo de Zwanzig, hasta concluir que con un sistema de referencia de esferas duras, la descripción de fluidos esféricos cuasi-reales mediante una serie perturbativa, podrían mostrar una rápida convergencia incluso a temperaturas razonablemente bajas [*Longuet-Higgins y Widom, 1964*]. En poco más de diez años, pudo asistirse a la gran revolución de la termodinámica estadística de fluidos interaccionantes, primero con la propuesta de McQuarrie y Katz, la cual no llegó a tener la eficacia práctica deseada por el inadecuado esquema de separación del potencial [*McQuarrie y Katz, 1966*], e inmediatamente después con las célebres teorías perturbativas de Barker y Henderson (BH) y de Weeks et al. (WCA) que pasarían a situarse como poderosas herramientas utilizadas, durante al menos tres décadas, en la descripción de propiedades de fluidos, tanto teóricos como reales [*Barker y Henderson, 1967; Weeks, Chandler y Andersen, 1971*].

En cualquiera de ellas, el planteamiento básico pasa por descomponer el potencial completo $u(r)$, en un potencial de referencia $u_0(r)$, el cual es en general de carácter fuertemente repulsivo y por tanto próximo al potencial de esferas duras. La parte restante del potencial, se constituirá en la contribución perturbativa $u_p(r)$, dando lugar a

$$u(r) = u_0(r) + u_p(r) \quad \rightarrow \quad u_p(r) = u(r) - u_0(r) \quad (3.11)$$

Para que el sistema de referencia sea estrictamente equiparable a un sistema de esferas duras, se hace altamente conveniente determinar un diámetro óptimo para las mismas. Cada uno de los modelos perturbativos, en función de diversas estrategias, aporta algoritmos para este propósito. Quizás la que parte de un planteamiento más general, es aquella que por métodos variacionales (no analítico) trata de obtener el valor del diámetro que hace mínima la energía libre de la serie perturbativa [*Mansoori y Canfield, 1969; 1970*] e incluso la parametrización de la dependencia del diámetro con la de densidad y temperatura de forma tal que las predicciones minimicen las desviaciones frente a datos experimentales [*Mansoori, 1983; Alem y Mansoori, 1984*].

Aun así la versión más extendida de los modelos perturbativos, es posiblemente la de Barker y Henderson, aplicada fundamentalmente a la descripción del potencial de Lennard-Jones y el pozo cuadrado. Las características esenciales de este modelo son la simplicidad en el cálculo del diámetro de esfera equivalente y la posibilidad de trabajar con términos de hasta segundo orden mediante algunas aproximaciones simples, sin necesidad de recurrir a las complejas y no siempre bien conocidas, funciones de distribución de tercer y cuarto orden.

Para ello, parte de una separación de potencial en la que la contribución de referencia, estrictamente repulsiva, alcanza hasta la distancia de anulación del potencial ($r = \sigma$), y la perturbación constituye el resto de la interacción, esta vez atractiva

$$u_0(r) = \begin{cases} r < \sigma & \rightarrow u(r) \\ r \geq \sigma & \rightarrow 0 \end{cases} \quad u_p(r) = \begin{cases} r < \sigma & \rightarrow 0 \\ r \geq \sigma & \rightarrow u(r) \end{cases} \quad (3.12)$$

Los fundamentos teóricos son claros, pero su implementación matemática es tediosa de detallar. Más información sobre la misma puede encontrarse en [*McQuarrie, 2000; Barker y Henderson, 1967, 1976*]. Para lo que aquí nos atañe, podría ser suficiente reseñar que el particular desarrollo perturbativo de Barker y Henderson para la energía libre, puede descomponerse en sendos desarrollos parciales sobre las contribuciones repulsiva y atractiva

$$a = a_0 + \alpha \left(\frac{\partial a}{\partial \alpha} \right)_{rep} + \gamma \left(\frac{\partial a}{\partial \gamma} \right)_{att} + \dots \quad \alpha \in [0,1] \quad \gamma \in [0,1] \quad (3.13)$$

El término de primer orden en la ec. 3.13, sobre la contribución repulsiva, aparece relacionado de forma natural con el diámetro de esfera R , del sistema de referencia

$$\left(\frac{\partial a}{\partial \alpha}\right)_{rep} = 2\pi \rho R^2 g_0(R) \left[R + \int_0^\sigma f(r) dr \right] \quad (3.14)$$

cuyo valor es inicialmente arbitrario. Puesto que la energía libre total del sistema, debe ser un mínimo, en el modelo de Barker y Henderson, se elige de forma natural, la anulación de la ec. 3.14, de forma tal que el diámetro de esfera equivalente pasa a ser

$$R(T) = \int_0^\sigma \left[1 - e^{-\beta u(r)} \right] dr \quad (3.15)$$

como se observa, estrictamente dependiente de la temperatura. Por otra parte, el desarrollo del término atractivo en la ec. 3.13, incluyendo términos de hasta segundo orden en temperatura, responde a la forma

$$\frac{\beta(A - A^{id})}{N} = \frac{\beta A_0}{N} + \frac{1}{2} \beta \rho \int g_0(r) u_p(r) d\vec{r} - \frac{1}{4} \rho \beta^2 \left[\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right) \right] \int g_0(r) u_p^2(r) d\vec{r} + \dots \quad (3.16)$$

donde las funciones de distribución radial de alto orden que debían figurar en el último sumando de la ec. 3.16, han sido reemplazadas por la llamada aproximación de *compresibilidad macroscópica*

$$g_1^{mc}(r) \approx \left[\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right) \right]_0 g_0(r) u_p(r) \quad (3.17)$$

para la que posteriormente se planteó una versión algo más verosímil, conocida como aproximación de *compresibilidad local*

$$g_1^{lc}(r) \approx \left[\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \rho g_0(r)}{\partial p} \right) \right]_0 u_p(r) = \left[\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right) \right]_0 \left[g_0(r) + \rho \frac{\partial g_0(r)}{\partial \rho} \right] u_p(r) \quad (3.18)$$

Todos los términos de la ec. 3.16 son calculables de forma directa y simple, si bien la dificultad para determinar analíticamente la función de distribución radial, incluso la de un simple sistema de esferas duras, fuerza a tener que trabajar con procedimientos de integración numérica así como a la posible parametrización de alguno de estos términos. En cualquier caso, el modelo de Barker y Henderson ofrece un magnífico equilibrio entre facilidad de planteamiento y relativamente alta calidad de los resultados, al menos hasta llegar a condiciones subcríticas en la región del líquido, donde las discrepancias comienzan a ser notables, incluso en la energía libre. La predicción de magnitudes derivadas, como las condiciones de coexistencia líquido-vapor, ofrece ya una mayor complejidad intrínseca y en general no se obtienen resultados satisfactorios.

Por otra parte, la teoría de Week y colaboradores, planteada muy pocos años después [Chandler, Weeks, 1970; Weeks, Chandler y Andersen, 1971], supuso llevar más allá las expectativas sobre las posibilidades de las series de perturbaciones en la descripción de fluidos teóricos. A partir de una novedosa idea para establecer la descomposición del potencial en una contribución atractiva y otra repulsiva, en la que el alcance de la contribución de referencia se extienda hasta la distancia de mínimo del potencial (r_m)

$$u_0(r) = \begin{cases} r < r_m & \rightarrow u(r) + \varepsilon \\ r \geq r_m & \rightarrow 0 \end{cases} \quad u_p(r) = \begin{cases} r < r_m & \rightarrow -\varepsilon \\ r \geq r_m & \rightarrow u(r) \end{cases} \quad (3.19)$$

El potencial de referencia, incluye con esta separación, una mayor contribución al potencial total, con lo cual la perturbación es más pequeña que en la separación de Barker y Henderson, por lo que cabe presuponer a priori una más rápida convergencia de la serie perturbativa, hasta el punto de que podría bastar con truncarla en los términos de primer orden. La serie perturbativa, se escribiría por tanto en términos generales como

$$\frac{\beta(A - A^{id})}{N} = \frac{\beta A_0}{N} + \frac{1}{2} \beta \rho \int g_0(r) u_p(r) d\vec{r} + \dots \quad (3.20)$$

Pese a la enorme potencialidad del método, en la práctica, plantea ciertas dificultades. En primer lugar la elección de un sistema de referencia, en buena medida alejado del comportamiento de las esferas duras, fuerza a una determinación algo más sofisticada del diámetro de esfera equivalente. Para ello se recurre al llamado *desarrollo blip* del sistema de referencia, el cual mediante técnicas de derivación funcional, semejantes a las que más tarde describiremos en el epígrafe 3.2, permite deducir que la energía libre de este sistema de referencia suavemente repulsivo [Hansen y McDonald, 2006], se relaciona con la de un potencial de repulsión infinita mediante la expresión

$$a_0 = a_{HS}(R) - \frac{1}{2} \rho \int y_{HS}(r, R) \left[e^{-\beta u_0(r)} - e^{-\beta u_{HS}(r)} \right] d\vec{r} \quad (3.21)$$

De nuevo, como en el modelo de Barker y Henderson, se elige la anulación del primer término correctivo, lo que deriva en la ecuación integral

$$\int y_{HS}(r, R) e^{-\beta u_0(r)} d\vec{r} = \int y_{HS}(r, R) e^{-\beta u_{HS}(r, R)} d\vec{r} \quad (3.22)$$

cuya resolución no es analítica, y en donde el diámetro de esfera equivalente R , muestra una dependencia simultánea con la densidad y la temperatura. Hansen y McDonald han demostrado, que pese a la doble dependencia de la densidad y la temperatura, el desarrollo en serie de este diámetro, tiene un primer término que coincide con la ec. 3.15, de Barker y Henderson

$$R(\rho, T) = R_{BH}(T) + \rho \left(\frac{\partial R}{\partial \rho} \right)_{\rho=0} + \rho^2 \left(\frac{\partial^2 R}{\partial \rho^2} \right)_{\rho=0} + \dots \quad (3.23)$$

Por otra parte, la posibilidad de extender la serie de perturbaciones completa, ec. 3.20, para incluir términos de segundo orden es todavía más dificultosa que en la teoría de Barker y Henderson. Se ha discutido ampliamente [Barker y Henderson, 1971; 1972; Henderson, 1971] la posibilidad de que la teoría WCA de primer orden, sea equivalente o superior a la de BH de segundo orden, si bien no parece que pueda establecerse unívocamente una conclusión definitiva, aplicable a todas las regiones del diagrama de fases de un fluido. Más aún, es muy posible que esta discusión pueda haber quedado ampliamente superada por el advenimiento de modelos perturbativos más ventajosos, como el desarrollo MSA [Tang y Lu, 1993; Tang et al., 1997] que comentaremos extensamente más adelante.

Forzoso es comentar a continuación, como a partir de estos trabajos pioneros, durante las dos siguientes décadas, 70 y 80 del pasado siglo, se aplicarían estos mismos conceptos, que convenientemente generalizados, permitirían alcanzar el siguiente paso de complejidad: la descripción de fluidos formados por moléculas no esféricas. En concreto, el proceso comenzó con el estudio de pequeñas moléculas de estructura rígida (distancias y ángulos del enlace prefijados), tanto lineales como de geometría algo más compleja. La idea fundamental que subyace en todos estos estudios es que la estructura de un líquido está esencialmente determinada por las fuerzas repulsivas, de forma que se puede tratar de encontrar un fluido de referencia equivalente, posiblemente de repulsión dura, al de las interacciones de corta distancia de nuestro fluido de prueba. La dificultad intrínseca del problema es evidente, puesto que las interacciones pares entre moléculas, ahora dependerán de la distancia de separación entre sus centros de masa y de las orientaciones relativas (ω_1 , ω_2) de ambas.

Diversas líneas de investigación se han derivado sobre este planteamiento fundamental. Boublik ha desarrollado una intensa labor en la descripción de moléculas no esféricas mediante el uso de potenciales de Kihara de mínima distancia [Boublik, 1987; Kantor y Boublik, 1988; Vega y Lago, 1991a], definido como [Hirschfelder, Curtis y Bird, 1954]

$$u_{Kih}(r, \omega_1, \omega_2) = 4\epsilon \left\{ \left[\frac{\sigma}{s(\omega_1, \omega_2)} \right]^{12} - \left[\frac{\sigma}{s(\omega_1, \omega_2)} \right]^6 \right\} \quad (3.24)$$

donde $s(\omega_1, \omega_2)$ es la distancia de mínimo acercamiento entre dos puntos cualesquiera de ambas moléculas. El sistema de referencia de este tipo de fluidos puede estar basado en el uso de las propiedades de los llamados *cuerpos convexos duros (HCB)*, para los cuales se consiguieron importantes avances tanto en aspectos teóricos como de simulación a lo largo de ambas décadas [Nezbeda, Pavlicek y Labik, 1979; Nezbeda y Boublik, 1978; Boublik, Nezbeda y Trnka, 1976; Boublik, 1986; Vega y Lago, 1991a, 1991b]. El esquema de separación de las componentes de este potencial, es bastante semejante al de Lennard-Jones y Boublik aplica sobre él un formalismo generalizado de tipo BH.

Otra posibilidad alternativa es la descripción de moléculas poliatómicas, reales o teóricas, mediante modelos multicentro de interacción, los cuales sitúan en los vértices de figuras geométricas simples, esferas que interactúan con potenciales esféricos simples, típicamente el de Lennard-Jones. El modelo, más sofisticado que el de cuerpos de Kihara, presenta una fuerte dependencia de la orientación molecular. Varios autores [Abascal *et al.*, 1981; Enciso y Lombardero, 1981; Fischer, 1980; Lustig, 1986; Lustig, 1987; Bohn, Lustig y Fischer, 1986] han explorado la descripción de estos fluidos mediante ecuaciones de estado que promedian las orientaciones, recurriendo comúnmente a una separación de potencial tipo WCA. La contribución de referencia está relacionada con ciertos tipos de promedios orientacionales de las interacciones repulsivas y equiparadas, mediante reglas semiempíricas de equivalencia, a cuerpos convexos duros. La contribución perturbativa restante, es también promediada orientacionalmente de forma independiente, dando lugar a ecuaciones de estado que describen muy correctamente las propiedades termodinámicas de este tipo de fluidos, pero que son esencialmente numéricas, muy complicadas de resolver y extraordinariamente costosas en tiempo de cómputo, ya que además de los promedios angulares y de las integraciones multidimensionales, necesitan el cálculo independiente de la función de distribución radial del sistema esférico equivalente al promedio.

Una tercera vía es la ensayada por Gubbins *et al.*, la cual se centra en la descripción de fluidos de estructura molecular dotada de momentos multipolares con dependencia explícita de las orientaciones [Gray y Gubbins, 1984]. La estructura molecular es obviada y reemplazada por un potencial promedio esférico, mientras que los momentos multipolares son desarrollados en serie de armónicos esféricos y promediados en el límite de temperatura infinita. Este último cálculo sí se realiza, explícitamente para cada tipo de geometría molecular (lineales, tetraédricas, hexagonales, etc.) [Gubbins y Twu, 1978a; Gubbins y Twu, 1978b; Mohan, Rao, y Babu, 1986]. El resultado, tras desarrollar parametrizaciones para los términos perturbativos, posiblemente no sea capaz de describir directamente las propiedades de modelos teóricos sin recurrir al ajuste de ciertos parámetros, pero al menos es capaz de aportar una muy razonable descripción de moléculas reales con polaridad, donde el ajuste de algunos parámetros, tiene una mayor justificación teórica.

La extensión de los planteamientos perturbativos para fluidos esféricos a la descripción de grandes cadenas moleculares flexibles, fue durante décadas una ilusión quimérica, pero a pesar de la gran dificultad del problema, hacia 1987, Wertheim y posteriores investigadores [Wertheim, 1987; Chapman *et al.*, 1988; Zhou y Stell, 1992], aportaron nuevas herramientas teóricas que abrieron la vía a esta posibilidad. La descripción del comportamiento de cadenas moleculares flexibles, presenta al menos, dos importantes problemas. En primer lugar, un simple sistema de referencia cuya contribución sea exclusivamente las fuerzas repulsivas, ya no resulta tan apropiado puesto que las fuerzas atractivas intramoleculares pueden afectar considerablemente a la propia estructura molecular, especialmente en moléculas muy largas. Por otro lado, aun suponiendo que un sistema de referencia formado por las contribuciones repulsivas del Hamiltoniano, proporcionase una buena descripción de la estructura del sistema completo, la determinación de la estructura y de la ecuación de estado de este sistema de referencia, dista mucho de ser un problema sencillo para una molécula de tal complejidad. Este último punto resultó ser, de hecho, la mayor limitación a la hora de extender las teorías de perturbaciones tradicionales a fluidos de moléculas flexibles. En esta coyuntura surge, por un camino totalmente inesperado, una nueva clase de teoría de perturbaciones que propone un sistema de referencia muy distinto al que se venía empleando hasta el momento, el cual se basaba siempre en la descomposición del potencial en fuerzas atractivas y repulsivas. En efecto, Wertheim y Chapman

[Wertheim, 1987; Chapman *et al.*, 1988], que habían estado estudiando sistemas de esferas duras asociantes, cayeron en la cuenta de que en el límite de asociación infinita, el sistema de esferas asociantes podía convertirse en un polímero. Esta sencilla idea llevó a formular una nueva teoría de perturbaciones en la que el sistema de referencia estaba formado por un fluido de monómeros sin enlazar, mientras que la perturbación consistía en las fuerzas de asociación, de gran intensidad pero alcance muy corto. Surgió de este modo, una nueva teoría capaz de describir muy satisfactoriamente la ecuación de estado de moléculas flexibles de varias decenas de unidades [Wertheim 1987; Chapman *et al.* (1988); Chapman *et al.* (1989); Chapman, 1990; Chapman *et al.* (1990)].

A lo largo de la siguiente década, han sido muy numerosos los trabajos presentados, que explotaban las ideas de la Teoría de Perturbaciones Termodinámicas (TPT) de Wertheim, o mejor aun la popularización que efectuaron Chapman y sus colaboradores, dotándolas de un significado más directo en su aplicación a fluidos moleculares. La evolución fue razonablemente rápida desde las primeras ecuaciones de estado para cadenas de esferas duras hasta llegar a las cadenas de esferas con potencial de pozo cuadrado y de Lennard-Jones, así como diversas variantes y mejoras en la estructura de los términos de la ecuación de estado y en el sistema de referencia [Ghonasgi y Chapman, 1994; Blas y Vega, 1997; Sadowski, 1998]. Simultáneamente, una gran cantidad de ecuaciones hacían uso de estos esquemas teóricos para plantear modificaciones semi-empíricas que mediante ajustes, predicen con buena aproximación diversos aspectos del diagrama de fases de sustancias reales complejas, como los hidrocarburos y moléculas con fuertes asociaciones, tal como enlaces de hidrógeno [Huang y Radosz, 1990; Mi, Chen, Gao y Fei, 2001; Mi, Chen, Gao y Fei, 2002; Yeom, Chang, y Kim, 2002; Sadowski, 1998; Gross y Sadowski, 2002; Clark *et al.*, 2006] así como mezclas de diverso tipo [Gil-Villegas *et al.*, 1997; Galindo *et al.*, 1998].

Para una revisión más exhaustiva de la secuencia histórica seguida, o una profundización en alguno de los conceptos que aquí hemos presentado, nos remitimos a una gran diversidad de tratados clásicos disponibles en la bibliografía, entre los que destacamos [Barker y Henderson, 1976; Hansen y McDonald, 2006; Rowlinson, 1988; Gray y Gubbins, 1984; McQuarrie, 2000] y más recientemente, un interesante capítulo escrito por T. Boublik dentro de la monografía [Sengers, Kayser, Peters y White, 2000].

3.1.2 Modelo de perturbaciones MSA

Más allá de estos formalismos que hoy en día solemos denominar clásicos, y que durante décadas han demostrado su enorme potencialidad así como sus importantes limitaciones, en la actualidad la situación podría haber cambiado con un avance significativo en las teorías de perturbaciones. Casi estamos tentados de afirmar que el viejo sueño de disponer de una teoría de perturbaciones que ofrezca predicciones virtualmente exactas en cualquier región del diagrama de fases fluido y que sea accesible con una cierta simplicidad de cálculo, podría haberse ya cumplido, al menos para moléculas esféricas con potenciales birrecíprocos.

En efecto, Yiping Tang y colaboradores desarrollaron en la primera mitad de la década de los 90' del

pasado siglo, un nuevo enfoque perturbativo en el cual la función de distribución radial del sistema, es desarrollada en serie de la temperatura inversa [Tang y Lu, 1993, 1996]. Posteriormente, casi en el inicio del nuevo siglo, estas ideas han sido plasmadas en el desarrollo de un conjunto de ecuaciones de estado, en general analíticas, para potenciales de interés, como el de Lennard-Jones [Tang y Lu, 1997a, 1997b]. Esta poderosa herramienta teórica, tal vez está aun en proceso de difusión dentro de la comunidad científica, pero podría llegar a convertirse en un nuevo hito, a nuestro discreto juicio el más reciente y con una importancia de mayor nivel que otros precedentes, en el campo de la termodinámica estadística de fluidos. Gran parte del trabajo que presentamos en esta tesis hace uso de este formalismo, y sin duda, como más tarde tendremos ocasión de discutir, los resultados podrían ser significativamente ventajosos con respecto a otras alternativas disponibles en la literatura. En epígrafes posteriores de este mismo capítulo, tendremos ocasión de desarrollar más ampliamente sus fundamentos físico-matemáticos, pero en este punto nos gustaría comenzar poniendo en valor, las principales características del método perturbativo de Tang, entre ellas:

- La función de distribución radial de un sistema con potencial *blando* (repulsivo+atractivo), es desarrollada en serie de alta temperatura, de forma tal que el primer término sea el correspondiente a esferas duras y el resto, una serie correctora de carácter perturbativo. Si se parte de la relación de cierre *MSA* (*mean spherical approximation*) para la ecuación Ornstein - Zernike (*OZ*), los resultados obtenidos para los dos primeros términos de estas series, tienen una formulación exacta.
- Más allá de ofrecer una vía alternativa para el cálculo perturbativo, el procedimiento de Tang supera elegantemente una de las principales barreras que se plantean con los modelos perturbativos clásicos, tal es la necesidad de trabajar con funciones de distribución de alto orden (tres o más cuerpos), para las que no parece haber solución exacta, si se pretende trabajar con términos de temperatura de, al menos, segundo orden o superiores. El desarrollo de Tang obvia esta cuestión sin simplificaciones, simplemente por que su objetivo es el desarrollo en serie de una función de distribución par, en principio suficiente para describir la termodinámica de un fluido. Por sí sola, esta característica ya supone un enfoque revolucionario en la teoría de líquidos, que hasta el momento se había decantado por la ruta de los desarrollos jerárquicos en las funciones de correlación, que como se ha visto es de complejidad creciente.
- Además de obtener expresiones analíticas para la función de distribución radial (*RDF*), e incluso para la función de correlación directa (*DCF*), los autores han mostrado que su serie de alta temperatura, aplicado un potencial de Yukawa con un número arbitrario de colas, proporciona expresiones analíticas y virtualmente exactas para un desarrollo perturbativo de la energía libre de este sistema. Con solo los dos primeros términos perturbativos, puede alcanzarse un muy alto grado de convergencia en la serie, y resultados que son cuantitativos en casi todo el diagrama de fases del fluido.
- Muchos otros potenciales, pueden ser tratados con este mismo procedimiento de perturbaciones *MSA*, pero en general no ofrecen soluciones analíticas completas y simples. Aun así, otra vía práctica queda abierta, ya que con solo dos colas de Yukawa y tres parámetros ajustables, puede emularse muy correctamente el comportamiento de otros

potenciales esféricos de interés. Gracias a ello, de forma indirecta, también podemos realizar cálculos de perturbaciones analíticos en sistemas con potenciales de Lennard-Jones, Kihara, Mie, etc.

- Más aun, Los resultados analíticos para una pareja de colas de Yukawa, están abiertos a la utilización de un número arbitrario de colas, lo que deja libre el camino para trabajar con potenciales esféricos de funcionalidad más complicada, como pueden ser aquellos que muestran cambios de hábito intermedios o la presencia de barreras finitas de potencial. Incluso aquellos que están explicitados por tramos, en regiones diferentes del intervalo de distancias, podrían ser también descritos.

Los estudios realizados, aplicando el desarrollo de Tang y Lu a los potenciales habituales de la teoría de líquidos, como pozo cuadrado (*SW*) y *LJ*, han mostrado ampliamente la superioridad de los resultados obtenidos y la inmediatez de cálculo frente a otras teorías de perturbaciones tradicionales [Tang y Lu, 1997a], tales como de la de Barker y Henderson (*BH*) o la de Week, Chandler y Andersen (*WCA*). Estos dos modelos perturbativos han constituido la pieza clave sobre la que se ha desarrollado la termodinámica estadística de fluidos en las cuatro décadas precedentes. Cualquiera que haya trabajado con ellos, sabe bien de la dificultad para obtener resultados, que requieren de diversos procedimientos numéricos paralelos, y de su escasa aplicabilidad en las regiones de baja temperatura y en ambos extremos del rango de densidades. El desarrollo de Tang y Lu, resulta ser muy superior a la *BH* y a la *WCA* en todo el diagrama de fases, incluso en la región del gas a baja temperatura y en la predicción de la coexistencia líquido-vapor, donde ambas fallan de forma evidente.

Durante la década siguiente al desarrollo de la teoría de Tang y Lu, hasta llegar al momento presente, se han realizado una gran cantidad de aplicaciones de este modelo perturbativo, tanto en ecuaciones de estado para fluidos esféricos [Tang y Lu, 1997b; Largo y Solana, 2000; Díez et al., 2007] como de su extensión a mezclas de estos fluidos [Tang, Tong y Lu1997] e incluso su implementación en formalismos de tipo *SAFT* (statistical associated-fluid theory) [Tang y Lu, 2000; MacDowell et al., 2000] para la descripción de fluidos formados por cadenas moleculares flexibles. Pero en la actualidad, dentro del campo de las ecuaciones de estado para fluidos, permanecen tres vías de desarrollo teórico, que han sido bien exploradas pero aun están incompletas o insatisfactoriamente resueltas:

- En primer lugar la descripción de fluidos moleculares simples, tanto polares como apolares, mediante ecuaciones de estado con base molecular estricta, posiblemente basada en modelos moleculares multicentro, que puedan ser rutinariamente empleadas en procesos con menores requerimientos de cálculo y tiempo de cómputo.
- En segundo lugar la descripción de grandes cadenas moleculares, posiblemente mediante planteamientos próximos a la *TPT*, pero con mayor grado de detalle en la descripción de las interacciones entre segmentos (estructura molecular de los mismos), así como en las contribuciones de conectividad entre cadenas, para las que parece necesario trabajar con cadenas de segmentos esféricos interpenetrados, en lugar de estrictamente tangentes como son

las *eos* disponibles en la actualidad.

- Por último la descripción de líquidos con interacciones muy fuertes, ya sean de intercambio de carga o coulombianas, aun no es una cuestión razonablemente cerrada.

Por nuestra parte, en esta tesis y más concretamente a lo largo de este capítulo, abordaremos la posibilidad de describir de una manera más eficaz la termodinámica de pequeñas moléculas rígidas y apolares, pero con estructura claramente anisotrópica, mediante potenciales de Kihara esférico, que puede constituir un paso intermedio entre el planteamiento simple de un modelo Lennard-Jones esférico y un verdadero modelo multicentro con promedio orientacional. Además exploraremos también en capítulos posteriores, la posibilidad de establecer mejoras en la calidad de las predicciones de las curvas de coexistencia de hidrocarburos mediante la implementación del potencial de Kihara esférico en un algoritmo *SAFT*.

3.2 Ecuación de estado perturbativa para el sistema Lennard-Jones

La ecuación de estado para describir el sistema Lennard-Jones puede ser planteada a partir de un esquema de perturbaciones clásico con una separación de potencial de tipo Baker-Henderson, en la que se implementan los esquemas característicos de la teoría de Tang y Lu. Un completo desarrollo de este modelo perturbativo, así como de algunas cuestiones relacionadas, puede encontrarse en el *Apéndice A* de esta tesis, y a él nos remitimos para su análisis más riguroso. En este epígrafe nos limitaremos a presentar un resumen esquemático que nos ayude a comprender los principales puntos en los que se fundamenta esta ecuación de estado para potenciales esféricos, de la cual haremos un extenso uso en esta tesis.

En primer lugar, podemos abordar el formalismo perturbativo de forma muy general, haciendo uso de una relación fundamental derivada de la teoría de densidades funcionales [*Hansen y MacDonald. 2006*], la cual justifica que la energía libre de un sistema termodinámico puede ser escrita mediante un desarrollo, tal que

$$\frac{\beta(A - A^{id})}{N} = \frac{\beta A_0}{N} + \int \left[\frac{\partial(\beta A/N)}{\partial u(r)} \right]_0 \delta u(r) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \left[\frac{\partial^2(\beta A/N)}{\partial u(r) \partial u(r')} \right]_0 \delta u(r) \delta u(r') d\vec{r} d\vec{r}' + \dots \quad (3.25)$$

donde adicionalmente se verifica que el primer integrando está relacionado con la función de distribución radial (correlación de orden dos) del sistema de referencia

$$\frac{\partial A}{\partial u(r)} = \frac{1}{2} N \rho g_0(r) \quad (3.26)$$

mientras que la derivada funcional del segundo integrando, en esencia incluiría funciones de correlación de tercer y cuarto orden sobre el mismo sistema de referencia.

La obtención de funciones de correlación, incluso las de segundo orden y referidas a potenciales de estructura muy simple, ha constituido siempre uno de los más duros desafíos de la teoría de fluidos. En principio deben obtenerse resolviendo la ecuación integral de Ornstein-Zernike (OZ)

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(r') h(|r-r'|) dr' \quad (3.27)$$

con una adecuada relación de cierre, siempre aproximada, que añada una ligadura entre las funciones de correlación directa $c(r)$ y de correlación total $h(r)$

$$c(r) = c[h(r)] \quad h(r) = g(r) - 1 \quad (3.28)$$

El resultado casi inevitablemente, es estrictamente numérico y no siempre describen suficientemente bien los datos de simulación. De esta forma, la utilización del desarrollo perturbativo descrito en las ecs. 3.16 o 3.20, estará siempre lastrado por el imperfecto conocimiento de la *RDF* del sistema de referencia y por su falta de analiticidad. Algunos modelos perturbativos intentan paliar estas dificultades recurriendo a esquemas aproximados para los términos de más alto orden, como la ec. 3.17 del modelo de Barker y Henderson. En esencia, tratan de equiparar el segundo integrando de la ec. 3.25, esencialmente desconocido, con algún tipo de función de correlación par efectiva

$$\int \left[\frac{\partial^2 A}{\partial u(r) \partial u(r')} \right] \delta u(r') d\vec{r}' = \frac{1}{2} N \rho \int g^{(3)}(r, r') d\vec{r}' \approx \frac{1}{2} N \rho \langle g_{eff}(r) \rangle_0 \quad (3.29)$$

La teoría de perturbaciones de Tang y Lu salva estas dificultades por una vía radicalmente distinta ya que el desarrollo perturbativo de alta temperatura es realizado sobre la función de distribución radial del sistema completo

$$g(r) = g_0(r) + g_1(r) + \dots = g_0(r) + \beta \omega_1(r) + \dots \quad (3.30)$$

donde $\beta = 1/kT$ es una temperatura inversa y el primer término $g_0(r)$, a temperatura infinita, corresponde estrictamente a la contribución de esferas duras. En coherencia con este desarrollo, Tang demuestra que [Tang, Tong y Lu, 1997], el término de segundo orden en la ec. 3.25, corresponde a la integral

$$\int \left[\frac{\partial^2 A}{\partial u(r) \partial u(r')} \right]_0 \delta u(r') d\vec{r}' = \frac{1}{2} N \rho g_1(r) \quad (3.31)$$

que resulta ser una función de correlación de segundo orden, directamente relacionada con la componente atractiva *blanda* del potencial o perturbación del sistema repulsivo de referencia. A partir de aquí una simple sustitución en la serie de la ec. 3.25, proporciona

$$\frac{\beta(A - A^{id})}{N} = \frac{\beta A_0}{N} + \int \frac{1}{2} \beta \rho g_0(r) \delta u(r) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{1}{2} \beta \rho g_1(r) \delta u(r) d\vec{r} + \dots \quad (3.32)$$

donde la variación funcional del potencial puede ser interpretada como la diferencia entre el potencial total del sistema y el potencial del sistema de referencia. En consecuencia, coincidirá con la contribución *blanda*, y en general atractiva, del potencial total

$$\delta u(r) = u(r) - u_0(r) = \begin{cases} r < \sigma & \rightarrow 0 \\ r \geq \sigma & \rightarrow u_{soft}(r) \end{cases} \quad (3.33)$$

de forma que la energía libre del sistema completo, estará expresado como

$$\frac{\beta(A - A^{id})}{N} = \frac{\beta A_0}{N} + \frac{1}{2} \beta \rho \int g_0(r) u_p(r) d\vec{r} + \frac{1}{2} \beta \rho \int g_1(r) u_p(r) d\vec{r} + \dots \quad (3.34)$$

y que en sistemas con simetría esférica pasará a ser

$$a^{res} = a - a^{id} = a_0 + 2\pi \beta \rho \int_{\sigma}^{\infty} g_0(r) u_p(r) r^2 dr + \pi \beta \rho \int_{\sigma}^{\infty} g_1(r) u_p(r) r^2 dr + \dots \quad (3.35)$$

donde se ha hecho uso de la habitual notación simplificada

$$a = \frac{\beta A}{N} = \frac{A}{NkT} \quad (3.36)$$

A partir de aquí, el modelo de Tang y Lu toma de nuevo un giro radical con respecto al de Barker y Henderson. Los modelos clásicos optan por trabajar numéricamente, obteniendo la función de distribución radial del sistema de referencia de esferas duras, a partir de la ec. 3.27 y alguna relación de cierre aproximada del tipo presentado en la ec. 3.28. Una nueva integración numérica permite resolver el segundo término de la ec. 3.16 para el potencial de perturbación, en general equiparable al

tramo atractivo del potencial LJ . Con mucha mayor dificultad y pérdida de exactitud, el tercero de los términos podría ser igualmente contemplado. Por el contrario, el modelo perturbativo de Tang y Lu, toma ventaja de la posibilidad de desarrollar en serie de alta temperatura, las funciones de distribución y la ecuación OZ que las identifica. De esta forma, la función de correlación total puede expresarse como una serie de la temperatura inversa ($\beta = 1/kT$)

$$h(r) = h_0(r) + \beta g_1(r) + \beta^2 g_2(r) + \dots \quad (3.37)$$

y la función de correlación directa

$$c(r) = c_0(r) + \beta c_1(r) + \beta^2 c_2(r) + \dots \quad (3.38)$$

resultando el sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned} h_0(r) &= c_0(r) [1 - \rho c_0(r)]^{-1} \\ g_1(r) &= c_1(r) [1 + \rho h_0(r)] [1 - \rho c_0(r)]^{-1} \\ g_2(r) &= \{c_2(r) [1 + \rho h_0(r)] + \rho c_1(r) g_1(r)\} [1 - \rho c_0(r)]^{-1} \end{aligned} \quad (3.39)$$

que puede ser desacoplado mediante una relación de cierre. En general, hasta casi la última década del siglo pasado, no fue posible encontrar una relación de cierre suficientemente válida y que al mismo tiempo permitiera la resolución analítica de la ec. 3.39 para un potencial de interés teórico. Esta situación cambió radicalmente cuando Tang y Lu ofrecieron en 1993, una nueva solución de la ecuación OZ que estaba basada en la relación de cierre *Mean Spherical Approximation (MSA)*, ec. A.15, ya conocida desde mediados de los años 60' [Lebowitz y Percus, 1966]. La clave de este éxito radica en que existen soluciones analíticas, expresadas en el espacio de las transformadas de Laplace, de los términos $g_0(r)$, $g_1(r)$, $c_0(r)$, $c_1(r)$ para un potencial de esferas duras, y que están han sido adecuadamente obtenidas [Tang y Lu, 1993].

Más aún, los mismos autores demuestran que la serie perturbativa, puede ser también resuelta de forma completamente analítica, en el caso de aplicarse a un potencial de Yukawa, y para ello hace exclusivamente uso de las transformadas $G_k(s) = \mathcal{L}[g_k(r)]$. En concreto, para el potencial de Yukawa, inicialmente definido como

$$u_{Yuk}(r) = \begin{cases} r \leq R & \rightarrow \quad \infty \\ r > R & \rightarrow \quad \pm \varepsilon \frac{e^{-\lambda(r-\sigma)}}{r/\sigma} \end{cases} \quad (3.40)$$

los tres primeros términos de la ec. 3.35 resultan ser completamente analíticos [Tang y Lu, 1993; Tang y Lu, 1997a; Tang y Lu, 1997b; Tang, 2003]. Más aun esta solución puede ser inmediatamente

extendida a una combinación lineal de un número arbitrario de colas de Yukawa, resultando una ecuación de estado que es analítica en la energía libre, la energía interna y la presión del sistema. La clave para establecer el puente de unión analítico entre el desarrollo de la función de distribución radial y el de las magnitudes termodinámicas extensivas, como la energía libre, pasa por hacer un uso aventajado de las particulares propiedades matemáticas del potencial de Yukawa. Todo este proceso está más extensamente descrito en el *Apéndice A*, pero a modo de avance podemos señalar que, definida la transformada de Laplace $G_k(s)$, de cada término en el desarrollo de la ec. 3.37

$$G_k(s) = \int_R^\infty r g_k(r) e^{-s r} dr \quad (3.41)$$

esta puede ser calculada analíticamente y fácilmente relacionada con la integral principal de cada término perturbativo de la energía libre que aparece en la ec. 3.34

$$a_k \sim \int_R^\infty g_k(r) k_0 \varepsilon \frac{e^{-\lambda(r-\sigma)}}{r/\sigma} r^2 dr \sim k_0 \varepsilon \sigma e^{\lambda\sigma} \int_R^\infty g_k(r) e^{-\lambda r} r dr \sim k_0 \varepsilon \sigma e^{\lambda\sigma} G_k(\lambda) \quad (3.42)$$

Es igualmente bien conocido desde los trabajos con métodos variacionales [*Mansoori, 1970; id., 1983*] que con tan solo una combinación de dos colas de Yukawa, una atractiva y otra repulsiva, es posible emular el comportamiento de un potencial de Lennard-Jones o de cualquier otro potencial birrecíproco semejante. Partimos así del potencial en su forma más general

$$u_{Yuk}(r) = \begin{cases} r \leq R & \rightarrow \infty \\ r > R & \rightarrow -k_1 \varepsilon \frac{e^{-\lambda_1(r-\sigma)}}{r/\sigma} + k_2 \varepsilon \frac{e^{-\lambda_2(r-\sigma)}}{r/\sigma} \end{cases} \quad (3.43)$$

que conviene reformular para tener en cuenta explícitamente su anulación a la distancia $r = \sigma$

$$u_{Yuk}(\sigma) = (-k_1 + k_2) \varepsilon = 0 \quad \rightarrow \quad k_1 = k_2 \equiv k_0 \quad (3.44)$$

proporcionando

$$u_{Yuk}(r) = \begin{cases} r \leq R & \rightarrow \infty \\ r > R & \rightarrow -k_0 \varepsilon \frac{e^{-\lambda_1(r-\sigma)}}{r/\sigma} + k_0 \varepsilon \frac{e^{-\lambda_2(r-\sigma)}}{r/\sigma} \end{cases} \quad (3.45)$$

A continuación, para emular el comportamiento del potencial de Lennard-Jones, es necesario imponer ciertas condiciones matemáticas que nos permitan obtener los valores optimizados de los parámetros de Yukawa ($k_0, \lambda_1, \lambda_2$) para reproducir el comportamiento del potencial de Lennard-Jones. En concreto,

para este potencial se han propuesto [Tang y Lu, 1997] las relaciones

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dr} [ru_{Yuk}(r, k_0, \lambda_1, \lambda_2)]_{r=\sigma} &= \frac{d}{dr} [ru_{LJ}(r)]_{r=\sigma} \\ \frac{d}{d\lambda_1} \int_{\sigma}^{3\sigma} [ru_{Yuk}(r, k_0, \lambda_1, \lambda_2) - ru_{LJ}(r)]^2 dr &= 0 \\ \frac{d}{d\lambda_2} \int_{\sigma}^{3\sigma} [ru_{Yuk}(r, k_0, \lambda_1, \lambda_2) - ru_{LJ}(r)]^2 dr &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.46)$$

cuya solución numérica proporciona

$$k_0 = 2.1714 \quad \lambda_1 = 2.9637/\sigma \quad \lambda_2 = 14.0167/\sigma \quad (3.47)$$

Para continuar con la implementación de las características del potencial de Yukawa y de las peculiaridades que aporta el potencial de Lennard-Jones, nos remitimos de nuevo al desarrollo del *Apéndice A*. En base a lo que allí se argumenta, la serie de perturbaciones de la ec. 3.34 es ligeramente reformulada como

$$a^{res} = a_0 + a_1 + a_2 + \dots = a_0 + (a_{11} + a_{12} + a_{13}) + (a_{21} + a_{22}) + \dots \quad (3.48)$$

donde los términos a_{ij} responden a las expresiones que simplemente resumiremos a continuación

$$a_{11} = 12 \frac{\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} \left\{ -k_0 e^{z_1(1-R^*)} \left[\frac{L(z_1 R^*)}{(1-\eta)^2 z_1^2 Q(z_1 R^*)} - \frac{1+z_1 R^*}{z_1^2} \right] \right. \\ \left. + k_0 e^{z_2(1-R^*)} \left[\frac{L(z_2 R^*)}{(1-\eta)^2 z_2^2 Q(z_2 R^*)} - \frac{1+z_2 R^*}{z_2^2} \right] \right\} \quad (3.49)$$

$$a_{12} = 12 \frac{\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} g_0(R^*) \left[\frac{4}{9} \left(1 - \frac{1}{R^{*9}} \right) - \frac{4}{3} \left(1 - \frac{1}{R^{*3}} \right) \right] \quad (3.50)$$

$$a_{13} = 12 \frac{\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} \left(\frac{4}{9} \frac{1}{R^{*9}} - \frac{4}{3} \frac{1}{R^{*3}} \right) \quad (3.51)$$

$$a_{21} = 6 \frac{\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^{*2}} \left[-\frac{k_0^2 e^{2z_1(1-R^*)}}{2 z_1^2 Q^4(z_1 R^*)} + \frac{2 k_0^2 e^{z_1(1-R^*)} e^{z_2(1-R^*)}}{(z_1 + z_2) Q^2(z_1 R^*) Q^2(z_2 R^*)} - \frac{k_0^2 e^{2z_2(1-R^*)}}{2 z_2^2 Q^4(z_2 R^*)} \right] \quad (3.52)$$

$$a_{22} = 6 \frac{\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} g_1(R^*) \left[\frac{4}{9} \left(1 - \frac{1}{R^{*9}} \right) - \frac{4}{3} \left(1 - \frac{1}{R^{*3}} \right) \right] \quad (3.53)$$

En todas estas expresiones, η es el factor de empaquetamiento, directamente relacionado con la densidad reducida ρ^*

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho^* R^* (T^*)^3 \quad (3.54)$$

z_j son parámetros reducidos del potencial de Yukawa

$$z_j = \lambda_j \sigma \quad j=1, 2 \quad (3.55)$$

$Q(t)$ y $L(t)$ son funciones auxiliares, derivadas directamente del procedimiento de cálculo de la aproximación *MSA*, y que están adecuadamente desarrolladas en el *Apéndice A*, ec. A.39-A.41.

Los valores de la función de distribución radial a la distancia de contacto entre esferas duras, $g_j(R)$, también son adecuadamente conocidos, y en el modelo *MSA*, vienen dados por

$$g_0(R^*) = \frac{(1 + \eta/2)}{(1 - \eta)^2} \quad (3.56)$$

y

$$g_1(R^*) = \frac{1}{T^*} \left[\frac{k_0 e^{z_1(1-R^*)}}{Q^2(z_1 R^*)} - \frac{k_0 e^{z_2(1-R^*)}}{Q^2(z_2 R^*)} \right] \frac{1}{R^*} \quad (3.57)$$

Finalmente en todas estas expresiones, $R(T^*)$ es el valor reducido del diámetro de esfera dura equivalente a la contribución repulsiva del potencial de Lennard-Jones

$$R^*(T^*) = \frac{R(T)}{\sigma} = \int_0^\sigma \left[1 - e^{-\beta u_{LJ}(r)} \right] dr \quad (3.58)$$

dependiente de la temperatura reducida

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon} \quad (3.59)$$

y parametrizable mediante expresiones de la forma

$$R^*(T^*) = \frac{1 + b_1 T^*}{1 + b_2 T^* + b_3 T^{*2}} \quad (3.60)$$

Observamos así que la ecuación de estado para el sistema Lennard-Jones puede ser planteada a través de un potencial de Yukawa equivalente, donde sus parámetros característicos (k_0 , z_1 , z_2) han sido debidamente optimizados. Indirectamente, esta *eos* también presenta dependencia con los parámetros característicos del potencial de Lennard-Jones (σ , ε), los cuales permanecen convenientemente ocultos dentro de las variables de temperatura y densidad reducida.

3.3 Ecuación de estado para sistemas con potencial de Kihara esférico

El potente método perturbativo de Tang, ofrece la posibilidad de encontrar expresiones para el desarrollo en serie de la función de distribución radial de prácticamente cualquier potencial esférico [Tang, 1997b], incluido también el potencial de Kihara. Aun así, la solución obtenida para el término $g_I(r)$, expresada en forma de una transformada de Laplace $G_I(s)$ que puede ser escrita como [Tang y Lu, 1997b].

$$G_I(s) = -\frac{4\beta\varepsilon}{Q_0^2(s)} e^{-s} \int_0^\infty 4\varepsilon \left[\frac{1}{10!} \left(\frac{\sigma - r_s}{R} \right)^{12} t^{10} - \frac{1}{4!} \left(\frac{\sigma - r_s}{R} \right)^6 t^4 \right] \frac{e^{-t(R-r_s)/R}}{(t+s)Q_0^2(t)} dt \quad (3.61)$$

donde $Q(t)$ es una función trascendente que incluye exponenciales e impide la posibilidad de alcanzar resultados analíticos, y mucho menos para su posible inversión. La situación se mantiene igualmente insatisfactoria para el potencial de Lennard-Jones, donde simplemente haríamos $r_s = 0$ en la ec. 3.61.

No parece ser esta una vía demasiado satisfactoria, pero una de las claves del éxito de los desarrollos de Tang y Lu es la posibilidad de obtener transformadas analíticas para el potencial de Yukawa y complementariamente, poder emular otros potenciales esféricos mediante series de Yukawa. Esta estrategia que hemos presentado para el potencial LJ , y que ha demostrado ser válida y sencilla, nosotros la extendemos al potencial de Kihara.

En efecto, el potencial de Kihara esférico, entendido como un caso particular de la ec. 3.24, cuando

el núcleo molecular es una esfera y la distancia mínima no depende de la orientación, puede ser escrito según [Díaz Peña *et al*, 1972; Díaz Peña, 1979; Reed y Gubbins, 1973]

$$u_{Kih}(r) = \begin{cases} r \leq r_s & \rightarrow \infty \\ r > r_s & \rightarrow 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma - r_s}{r - r_s} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma - r_s}{r - r_s} \right)^6 \right] \end{cases} \quad (3.62)$$

y como puede observarse depende de tres parámetros arbitrarios, la profundidad del pozo de potencial (ϵ), la distancia de potencial nulo (σ) y el diámetro de núcleo duro interno (r_s).

Ya fue discutido en el Capítulo 1, que el potencial de Kihara es en realidad una familia de funciones de potencial intermolecular, de los cuales el de Lennard-Jones es un caso particular que se obtiene con el valor $r_s = 0$. La Fig. 3.1 muestra más claramente el papel jugado por el parámetro r_s , observándose que, además de representar en origen la repulsión cuasi-infinita de un núcleo interno atómico o molecular, de facto se comporta como un parámetro que controla la pendiente repulsiva de la interacción y la distancia de alcance efectivo del potencial. Al aumentar el valor del parámetro r_s , el potencial se hace simultáneamente más repulsivo y de menor alcance, tendiendo a comportarse para valores muy altos ($r_s \geq 0.7$) como un potencial *todo o nada* (ver Fig. 3.2), con un profundo pozo de potencial a la distancia del mínimo r_m , que pasa a ser prácticamente nulo para distancias muy ligeramente superiores.

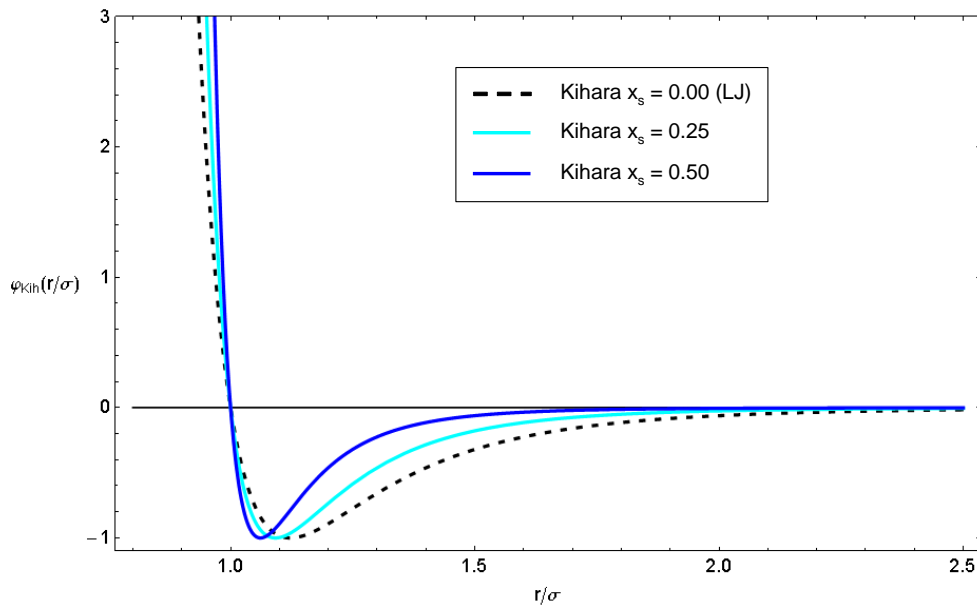


Figura 3.1: Representación de varios potenciales de Kihara (ec. 3.62) reducidos $\phi(r) = u(r) / \epsilon$ a distintos valores de radio de núcleo duro interno ($x_s = r_s / \sigma$). El potencial de Kihara con $x_s = 0$, es coincidente con el potencial de Lennard-Jones. Obsérvese también que en todos los casos, la distancia de cero $r = \sigma$ es la misma, y también la profundidad del pozo de potencial (ϵ), pero la distancia a la que se produce este mínimo, es variable.

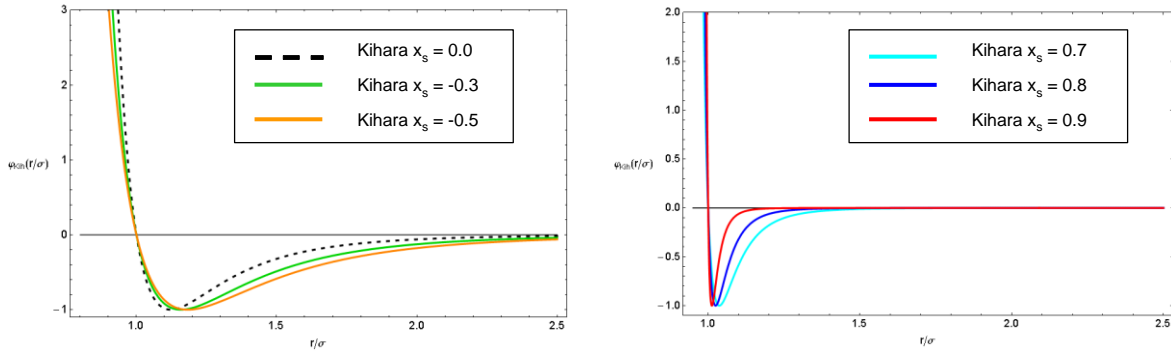


Figura 3.2: Representación de varios potenciales de Kihara (ec. 3.62) reducidos $\varphi(r) = u(r) / \varepsilon$ a distintos valores de radio de núcleo duro interno ($x_s = r_s / \sigma$). En la figura de la izquierda se representan valores negativos de x_s y en la derecha, valores positivos y muy elevados del mismo núcleo.

3.3.1 Mapeado del potencial de Kihara con un potencial de Yukawa

Hemos indicado con anterioridad que los dos parámetros arbitrarios σ y ε del potencial de Lennard-Jones, encuentran sus equivalencias en el potencial de Yukawa y quedan adecuadamente englobados dentro de las variables reducidas del sistema (densidad y temperatura), pero desafortunadamente el parámetro r_s presente en el potencial de Kihara, no puede ser eliminado de la misma forma. Aun así el procedimiento general de búsqueda de equivalencia con el potencial de Yukawa, descrito en el epígrafe anterior, sigue siendo válido. El comportamiento del potencial de Kihara será también ahora emulado mediante un potencial de Yukawa de doble cola (atractiva más repulsiva).

Para ellos comenzamos por reescribir la ec. 3.62, esta vez en coordenadas reducidas

$$u_{Kih}(x) = \begin{cases} x \leq x_s & \rightarrow \infty \\ x > x_s & \rightarrow \varepsilon \varphi_{Kih}(x) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{1-x_s}{x-x_s} \right)^{12} - \left(\frac{1-x_s}{x-x_s} \right)^6 \right] \end{cases} \quad (3.63)$$

donde

$$x = \frac{r}{\sigma} \quad x_s = \frac{r_s}{\sigma} \quad (3.64)$$

Tal y como se discute en el *Apéndice A*, en lugar de imponer las tres condiciones aisladas de

equivalencia, ec. A.122, entre el potencial de Yukawa y el potencial que queremos mapear, nosotros optaremos por imponer una única condición más general, tal es la minimización de distancias entre ambos potenciales, obteniendo variacionalmente los valores para los parámetros k_0, z_1, z_2 . Para tal fin, definimos la suma de desviaciones D de la ec. 3.65

$$D = \sum_{j=1}^n \left[u_{kih}(x_j, x_s) - u_{yuk}(x_j, k_0, z_1, z_2) \right]^2 = \min \quad \forall x_j \in [1.0, 3.0 + x_s] \quad (3.65)$$

en un conjunto discreto de distancias intermoleculares pertenecientes al intervalo que se reseña. Obsérvese que la región repulsiva del potencial, entre $[x_s < x < I]$, será emulada independientemente, mediante la búsqueda de un sistema de esferas duras equivalentes. De hecho, puede comprobarse que el intento de reproducir más adecuadamente la contribución repulsiva de nuestro sistema, forzaría al potencial de Yukawa a reproducir menos eficazmente la parte atractiva del mismo, empeorando los resultados globales.

La principal novedad que se presenta con respecto al potencial LJ , es que ahora el potencial de Kihara depende de un parámetro arbitrario añadido, x_s , o diámetro del núcleo duro interno. Esta circunstancia nos obligaría a una tediosa repetición del proceso de optimización de los parámetros $\{k_0, z_1, z_2\}$ para cada valor de x_s . Afortunadamente la situación se ve favorablemente simplificada al observar que la dependencia de estos parámetros con el diámetro x_s , es suficientemente suave y fácilmente correlacionable.

Las correlaciones empíricas que proponemos para los diferentes parámetros son

$$k_0(x_s) = \frac{a_0 + a_1 x_s + a_2 x_s^2 + a_3 x_s^3}{(1 - x_s)^{7/5}} \quad (3.66)$$

$$z_1(x_s) = \frac{b_0 + b_1 x_s + b_2 x_s^2 + b_3 x_s^3}{(1 - x_s)^{16/5}} \quad (3.67)$$

$$z_2(x_s) = \frac{c_0 + c_1 x_s + c_2 x_s^2 + c_3 x_s^3}{(1 - x_s)^4} \quad (3.68)$$

donde los coeficientes toman los valores presentados en la Tabla 3.1, a través de los cuales se consigue un ajuste con muy bajas desviaciones, como se refleja en la Tabla 3.2

j	a _j	b _j	c _j
0	2.12290040	2.93194295	14.46921671
1	-2.37549546	-6.06533477	-42.10018834
2	-0.91854786	3.21125533	40.30263676
3	-0.20396418	-0.07435835	-12.59235714

Tabla 3.1: Coeficientes de ajuste para las funciones de las ecs. 3.66, 3.67 y 3.68, válidos en el intervalo $0.00 \leq x_s \leq 0.85$

	Media Desv. Abs.	Media Desv. Rel. (%)
k ₀	$1.3 \cdot 10^{-3}$	0.06
z ₁	$3.6 \cdot 10^{-3}$	0.06
z ₂	$5.4 \cdot 10^{-3}$	0.16

Tabla 3.2: Desviaciones absolutas y relativas obtenidas en el ajuste con las ecs. 3.66, 3.67 y 3.68, de los parámetros optimizados para el potencial de Kihara

El desarrollo de la ecuación de estado también requiere el conocimiento del diámetro de esfera equivalente al tramo repulsivo del potencial de Kihara, calculado mediante la integral

$$R^*(T^*, x_s) = \frac{R(T^*, x_s)}{\sigma} = \int_0^1 \left[1 - e^{-\frac{\varphi_{Kih}(x, x_s)}{T^*}} \right] dx \quad (3.69)$$

$$R^*(T^*, x_s) = \int_0^{x_s} \left[1 - e^{-\frac{\varphi_{Kih}(x, x_s)}{T^*}} \right] dx + \int_{x_s}^1 \left[1 - e^{-\frac{\varphi_{Kih}(x, x_s)}{T^*}} \right] dx = x_s + (1 - x_s) - \int_{x_s}^1 e^{-\frac{\varphi_{Kih}(x, x_s)}{T^*}} dx \quad (3.70)$$

$$R^*(T^*, x_s) = 1 - \int_{x_s}^1 e^{-\frac{\varphi_{Kih}(x, x_s)}{T^*}} dx \quad (3.71)$$

y que procederemos igualmente a la parametrización de sus resultados, en esta ocasión mediante la función empírica

$$R^*(T^*, x_s) = \frac{(1 + a_{01} x_s) + (a_{10} + a_{11} x_s) T^*}{1 + (a_{20} + a_{21} x_s) T^* + (a_{30} + a_{31} x_s) T^{*7/4}} \quad (3.72)$$

donde los coeficientes toman los valores contenidos en la Tabla 3.3

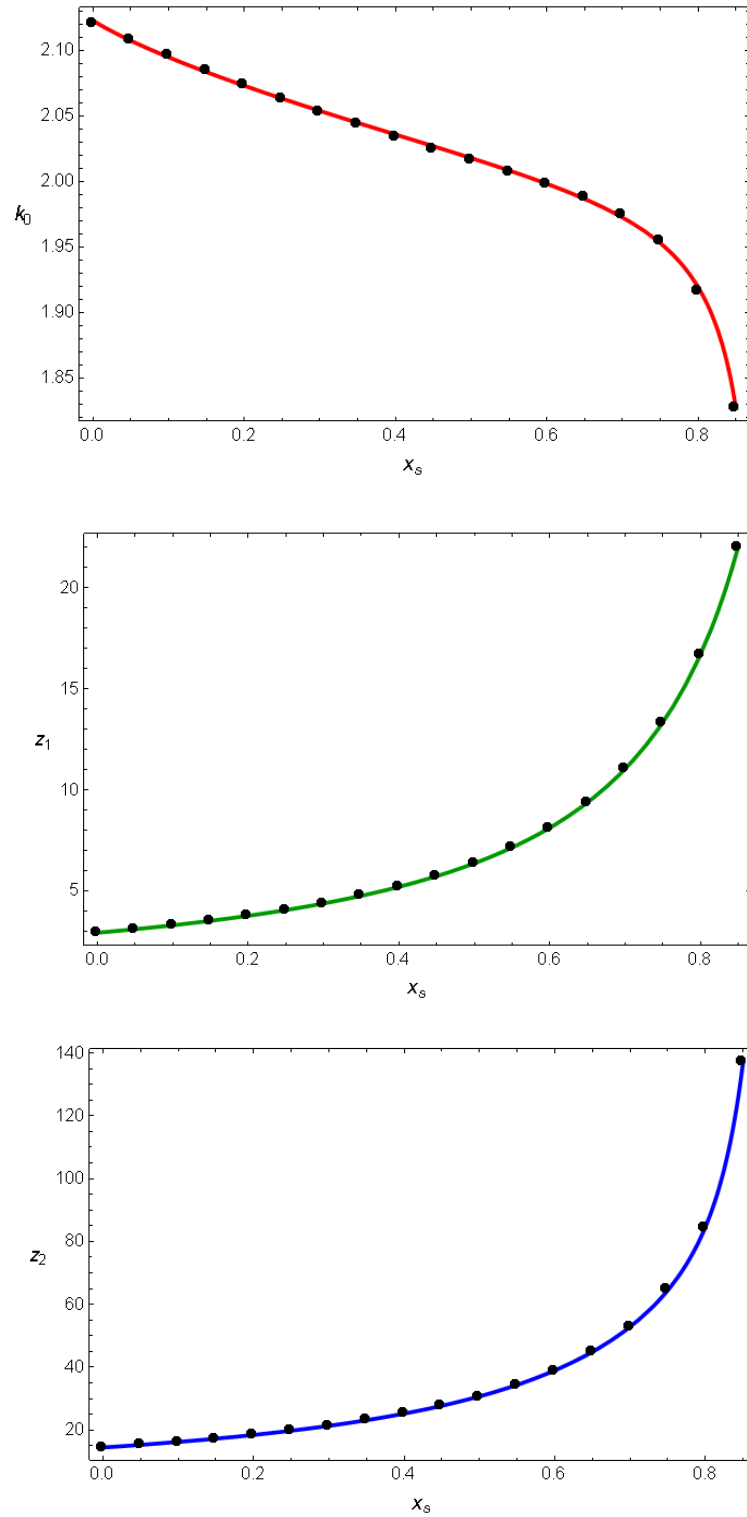


Figura 3.3: Parámetros del potencial de Yukawa, optimizados por ajuste para reproducir el potencial de Kihara dependiente del parámetro x_s . (●) valores calculados numéricamente a partir de la ec. 3.65. (—) función de ajuste a partir de las ecs. 3.66, 3.67 y 3.68.

$a_{01} = -0.00011105$	$a_{20} = 0.68777033$
$a_{10} = 0.65066800$	$a_{21} = 0.02425702$
$a_{11} = 0.06123894$	$a_{30} = 0.00881515$
	$a_{31} = -0.00887581$

Tabla 3.3: Coeficientes de ajuste para la ec. 3.72, validos en el intervalo $0.00 \leq x_s \leq 0.85$ y temperaturas reducidas $0.0 \leq T^* \leq 5.0$

consiguiéndose una eficaz parametrización en la que se obtiene una desviación absoluta media ($MDA = 5.08 \cdot 10^{-5}$) y una desviación relativa media ($MDR = 0.005 \%$). Los resultados gráficos del ajuste, pueden verse en la Fig. 3.4

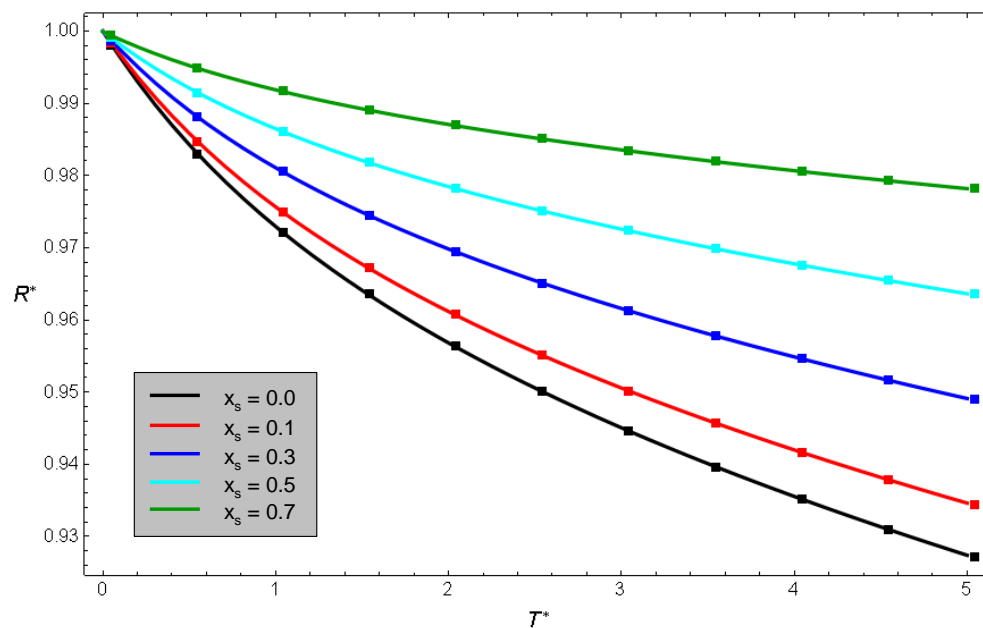


Figura 3.4: Resultado del ajuste del diámetro de esfera dura equivalente para la parte repulsiva del potencial de Kihara. (■) valores calculados numéricamente a partir de la ec. 3.71. (—) función de ajuste a partir de la ec. 3.72.

3.3.2 Ecuación de estado para el sistema de Kihara

La implementación de un diámetro de esfera dura equivalente, redefine el potencial de Kihara utilizado en el esquema de perturbaciones, que ahora corresponderá estrictamente a

$$u_{Kih}(x, x_s) = \begin{cases} x < R^*(x_s) & \rightarrow u_{rep}(x) = \infty \\ R^*(x_s) < x \leq 1 & \rightarrow u_{rep}(x) = 0 \\ x > 1 & \rightarrow u_{att}(x) = u_{Kih}(x, x_s) \end{cases} \quad (3.73)$$

a partir del cual podemos plantear la serie de la ec. 3.48. Por simple comparación con el potencial de Lennard-Jones, es fácil darse cuenta que los términos a_{11} , a_{21} , deben ser también iguales en el caso Kihara, y están dados por las ecs. 3.49 y 3.52 respectivamente. Los otros tres términos restantes, requieren una integración específica para este potencial, en consonancia con los cálculos que describimos en el *Apéndice A*

$$a_{12} = 12 \frac{\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} g_0(R^*) \left\{ \frac{4}{495} (1-x_s)^{12} \left[\frac{(55-11x_s+x_s^2)}{(1-x_s)^{11}} - \frac{(55R^{*2}-11R^*x_s+x_s^2)}{(R^*-x_s)^{11}} \right] - \frac{4}{30} (1-x_s)^6 \left[\frac{(10-5x_s+x_s^2)}{(1-x_s)^5} - \frac{(10R^{*2}-5R^*x_s+x_s^2)}{(R^*-x_s)^5} \right] \right\} \quad (3.74)$$

$$a_{13} = 12 \frac{\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} \left\{ \frac{4}{495} (1-x_s)^{12} \frac{(55R^{*2}-11R^*x_s+x_s^2)}{(R^*-x_s)^{11}} - \frac{4}{30} (1-x_s)^6 \left[\frac{(10R^{*2}-5R^*x_s+x_s^2)}{(R^*-x_s)^5} \right] \right\} \quad (3.75)$$

$$a_{22} = 6 \frac{\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} g_1(R^*) \left\{ \frac{2}{495} (1-x_s)^{12} \left[\frac{(55-11x_s+x_s^2)}{(1-x_s)^{11}} - \frac{(55R^{*2}-11R^*x_s+x_s^2)}{(R^*-x_s)^{11}} \right] - \frac{2}{30} (1-x_s)^6 \left[\frac{(10-5x_s+x_s^2)}{(1-x_s)^5} - \frac{(10R^{*2}-5R^*x_s+x_s^2)}{(R^*-x_s)^5} \right] \right\} \quad (3.76)$$

comprobándose de nuevo, que estas tres últimas expresiones se reducen estrictamente a sus equivalentes para el sistema Lennard-Jones cuando $x_s = 0$.

3.3.3 Extensión de la ecuación de estado a otros modelos de potencial

Como se ha señalado, el procedimiento propuesto para establecer una ecuación de estado perturbativa de sistemas con potencial de Kihara, es muy potente y con expectativas inmediatas de ser aplicado a

otros modelos de potencial con simetría esférica. Tradicionalmente, el desarrollo de ecuaciones de estado cuyo potencial se definía mediante parámetros extra, más allá de la profundidad del pozo (ε) y del diámetro de cero (σ), ha supuesto un serio inconveniente práctico. Mientras que, la presencia de los parámetros ε y del diámetro de cero σ , es absorbida de forma natural dentro de las variables reducidas de distancia, temperatura y densidad, otros parámetros como la posición del mínimo de interacción, los exponentes repulsivos o el alcance del potencial, se constituían como nuevas variables explícitas de la ecuación de estado. Esto sin duda dificultaba la generalización de los desarrollos perturbativos y su posterior parametrización analítica de las integrales, razón por la cual, varios modelos de potencial que han despertado el interés teórico desde hace décadas, se han resistido a la formulación de ecuaciones de estado con un grado aceptable de simplicidad y exactitud. Es el caso de potenciales como el de *Mie* ($n,6$) [Díaz Peña, 1979; Reed y Gubbins, 1973]

$$u(r) = f_{n,6} \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad f_{n,6} = \left(\frac{n}{n-6} \right) \left(\frac{n}{6} \right)^{\left(\frac{6}{n-6} \right)} \quad (3.77)$$

o el *Exp-6* (Buckingham modificado), definido como

$$u(r) = \begin{cases} r \leq r_c & \rightarrow \infty \\ r > r_c & \rightarrow \varepsilon \left\{ \left(\frac{6}{\alpha-6} \right) \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r}{r_m} \right) \right] - \left(\frac{\alpha}{\alpha-6} \right) \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right\} \end{cases} \quad (3.78)$$

Donde α es un parámetro que controla la intensidad de la repulsión, r_m es la distancia del mínimo y r_c es la distancia de corte a la cual se produce un falso máximo en la interacción, el cual carece de sentido físico y debe ser evitado. Su valor se obtiene al resolver numéricamente la expresión

$$\frac{e^{\alpha \left(1 - \frac{r_c}{r_m} \right)}}{r_m} = \left(\frac{r_m}{r_c} \right)^7 \quad r_c < \sigma \quad (3.79)$$

y de forma semejante, la distancia de interacción nula (σ) se calcula resolviendo la ecuación

$$6 e^{\alpha \left(1 - \frac{\sigma}{r_m} \right)} = \alpha \left(\frac{r_m}{\sigma} \right)^6 \quad (3.80)$$

Por nuestra parte, hemos extendido el tratamiento presentado en los epígrafes 3.3.1 y 3.2.2 para la ecuación de estado de Kihara al potencial de Mie ($n,6$). En esencia, todos los procesos allí descritos son directamente trasladables al potencial de Mie, donde el papel del parámetro x_s recae ahora en el exponente repulsivo n .

Mediante tanteo previo del rango de valores que podrían tener práctico, hemos establecido correlaciones empíricas de los parámetros del potencial de Yukawa y del diámetro de esfera dura equivalente con el parámetro n en el intervalo ($7 \leq n \leq 50$), que corresponde aproximadamente a hábitos de potencial muy semejantes a los de Kihara con ($0.0 \leq x_s \leq 0.5$). Los resultados se resumen en las expresiones

$$k_0(n) = \left(a_0 + \frac{a_1}{n} \right) \left(1 + \frac{a_2}{n} + \frac{a_3}{n^{9/8}} \right)^{-1} \quad (3.81)$$

$$z_1(n) = \left(b_0 + \frac{b_1}{n} + \frac{b_2}{n^2} + \frac{b_3}{n^3} \right) n^{13/6} \quad (3.82)$$

$$z_2(n) = \left(c_0 + \frac{c_1}{n} + \frac{c_2}{n^2} + \frac{c_3}{n^3} \right) n^3 \quad (3.83)$$

$$R^*(T^*, n) = \frac{1 + \left(a_{11} + \frac{a_{12}}{n} \right) T^* + \left(a_{13} + \frac{a_{14}}{n} \right) T^{*2} + \left(a_{15} + \frac{a_{16}}{n} \right) T^{*3}}{1 + \left(a_{11} + \frac{a_{21}}{n} \right) T^* + \left(a_{13} + \frac{a_{22}}{n} \right) T^{*2} + \left(a_{15} + \frac{a_{23}}{n} \right) T^{*3} + \frac{a_{24}}{n} T^{* \frac{50}{n}}} \quad (3.84)$$

donde el valor de los coeficientes de ajuste, están descritos en las Tablas 3.4 y 3.5

j	a _i	b _i	c _i
0	0.99712789	0.00014026	-0.00006201
1	6.79557555	-0.02026362	0.00738220
2	-35.06841693	2.86283612	0.82604486
3	43.54330779	-8.48371265	3.63525901

Tabla 3.4: Coeficientes de ajuste para las funciones de las ecs. 3.81, 3.82 y 3.83, válidos en el intervalo $7 \leq n \leq 50$

a ₁₁ = 5.55092046	a ₂₁ = 63.46484612
a ₁₂ = 63.01607956	a ₂₂ = 49.38363232
a ₁₃ = 7.88954432	a ₂₃ = 6.51844878
a ₁₄ = 44.17216684	a ₂₄ = 0.00005383
a ₁₅ = 0.73299560	
a ₁₆ = 3.99468664	

Tabla 3.5: Coeficientes de ajuste para la ec. 3.84, válidos en el intervalo $7 \leq n \leq 50$ y temperaturas reducidas $0.0 \leq T^* \leq 5.0$

Pese a no haberse realizado una exhaustiva verificación del alcance de esta ecuación de estado en todo el diagrama del fluido, los análisis preliminares sobre datos de simulación de la curva de coexistencia líquido-vapor [Galliero *et al.*, 2009], muestran un comportamiento excelente, semejante al alcanzado con el potencial de Kihara. Recordamos que en la literatura han sido presentados varios trabajos con loables intentos de alcanzar una descripción analítica del sistema Mie ($n,6$), desde los pioneros trabajos basados en el desarrollo perturbativo de Rowlinson [Gubbins y Twu, 1978a, 1978b], hasta los más recientes donde el rango de variación del exponente repulsivo es muy restringido ($6 \leq n \leq 12$) [Gil-Villegas *et al.*, 1997] o con un mayor rango de variación [Guérin, 2011] pero basado en el modelo de BH con aproximación de compresibilidad macroscópica.

Este procedimiento podría ser también aplicado al potencial $exp-6$, de interés semejante a los de Mie y Kihara. A partir de un estudio de simulación [Belonoshko y Saxena, 1991a, 1991b] se ha presentado una correlación empírica de la presión supercrítica de este sistema. Algunos otros estudios de simulación han tratado de caracterizar las propiedades del mismo [Nezbeda y Kolafa, 1994; Vörtler, Nezbeda y Lisal, 1997; Lisal, Nezbeda, Vörtler, 1999] y por último [Jiuxun *et al.*, 2003] han presentado una ecuación de estado analítica basada en la teoría de perturbaciones variacionales [Ross, 1979]

Por último señalar que el procedimiento que hemos empleado, no puede ser empleado para describir el potencial de pozo cuadrado con anchura variable. Este potencial, junto con el de Lennard-Jones, ha presentado desde antiguo un gran interés a juzgar por el número de trabajos presentados en muy diversas décadas [Ponce y Renon, 1976; Lonngi y del Río, 1983; Tavares *et al.*, 1997; Gil-Villegas *et al.*, 1997; Zhang, 1999; Tsai y Chen, 2001]. Quizás su principal interés ha estado ligado a la sencillez del potencial SW y a la relativa facilidad con que podían plantearse ecuaciones de estado perturbativas sobre el mismo. En este momento, la *eos* VR-SW [Gil-Villegas *et al.*, 1997] podría ser la alternativa más fácilmente viable para describir la termodinámica de este potencial, para valores arbitrarios del alcance, representado por un parámetro $\lambda = r_{alcance} / \sigma$. En cualquier caso, podría tratarse ya de una cuestión definitivamente superada por la disponibilidad de ecuaciones de estado analíticas, y altamente verosímiles, para potenciales mucho más próximos a las interacciones de las moléculas reales. En capítulos posteriores, tendremos oportunidad de argumentar las claras ventajas de estas ecuaciones de estado.

3.4 Análisis de los datos de simulación

En el Capítulo 2, hemos presentado una extensa discusión sobre los procedimientos seguidos para obtener una amplia colección de datos de simulación sobre sistemas con potencial de Kihara esférico. El intervalo cubierto por este conjunto de simulaciones en la región de fases única es el que se detalla en la Tabla 3.6.

Kihara x_s	densidad ρ	temperatura T	número de datos
0.0	0.1 - 1.0	0.8 – 4.0	100
0.1	0.1 - 1.0	0.7 – 4.0	111
0.3	0.1 - 1.0	0.6 – 4.0	96
0.5	0.1 - 1.0	0.5 – 2.0	88

Tabla 3.6: Intervalos aproximados para las condiciones de densidad y temperaturas reducidas que han sido estudiados por simulación de Monte Carlo en las regiones de fase única del fluido con potencial de Kihara esférico.

Entre otros, el principal objetivo de nuestro estudio de simulación, era proporcionar datos de referencia, con una estimación de la incertidumbre suficientemente baja, como para servir de marco de referencia para probar el alcance predictivo de algunos modelos teóricos. En concreto, el elegante modelo perturbativo desarrollado por Tang y Lu para potenciales de Yukawa, ofrece la posibilidad de ser extendido de forma analítica y relativamente simple a la descripción el sistema Kihara. Este tipo de extensiones ya han sido planteadas y analizadas para el potencial de Lennard-Jones, obteniéndose magníficos resultados, por lo que cabe mantener también la confianza en sus posibilidades con este otro potencial.

A partir de los datos de simulación disponibles, se ha buscado la comparación entre teoría y simulación a tres niveles distintos: el factor de compresibilidad, la energía interna configuracional y la curva de coexistencia líquido-vapor. Puesto que este estudio se ha llevado a cabo en varios modelos de Kihara, incluyendo el valor $x_s = 0$ que equivale al *LJ*, cabe esperar que pueda obtenerse una amplia información sobre el comportamiento de esta ecuación de estado en sistemas con potenciales de hábito muy diferente, que grosso modo barren un intervalo de comportamientos variable entre una fuerte interacción atractiva (bajos valores de x_s) hasta potenciales fuertemente repulsivos (altos valores de x_s) o incluso virtualmente de tipo todo o nada (“*step potential*”). De forma secundaria, este tipo de análisis, también puede ofrecer información sobre las perspectivas de aplicación del algoritmo propuesto, a otras familias de potenciales dependientes de 3 parámetros, como los de *exp-6* o el de Mie.

Para el potencial de Kihara, hemos logrado establecer predicciones completamente analíticas para la energía libre a través de la serie perturbativa de la ec. 3.48, y de la posterior definición de sus términos en las ecs. 3.74 – 3.76.

El puente de unión entre la energía libre y otras propiedades termodinámicas de interés está garantizado por los principios de la termodinámica clásica. En concreto, el factor de compresibilidad Z , puede ser calculado mediante

$$Z = \frac{pV}{NkT} = 1 + \rho^* \frac{\partial}{\partial \rho^*} \left(\frac{A^{res}}{NkT} \right) = 1 + \eta \frac{\partial a^{res}}{\partial \eta} \quad (3.85)$$

y para la energía libre residual o configuracional (U^*) igualmente reducida

$$U^* = \frac{U}{NkT} = -T^* \frac{\partial}{\partial T^*} \left(\frac{A^{res}}{NkT} \right) = \beta \frac{\partial a^{res}}{\partial \beta} \quad (3.86)$$

Pese a la aparente dificultad de cálculo, ambas expresiones son también analíticas, aunque bastante tediosas de escribir explícitamente. Remitimos al lector a la referencia original de Tang, en la que se encuentran el desarrollo de estos términos, al menos para el potencial de Lennard-Jones [Tang, Tong y Lu, 1997; Tang y Lu, 2001]

Los resultados obtenidos, en comparación directa con los correspondientes datos de simulación pueden observarse en las Figs. 3.5-3.8. En las dos primeras de ellas, se muestra la presión y energía configuracional reducidas para un conjunto de isothermas representativas de todo el intervalo estudiado por simulación y en las dos siguientes, las isocoras de estas mismas magnitudes. Obsérvese que el intervalo cubierto en la densidad reducida, abarca desde prácticamente cero hasta 0.9 - 1.0, es decir valores que evolucionan desde el gas de muy baja presión a las fronteras del equilibrio *líquido* - *sólido*. De hecho cabe señalar que, pese a no haber realizado un estudio específico de esta región de coexistencia, la extrapolación de los datos conocidos para el sistema Lennard-Jones, podrían indicarnos que en el intervalo de densidad $\rho^* \in [0.9 - 1.1]$, para las temperaturas más bajas de estudio $T^* < 1.0$, estos sistemas Kihara, deberían estar dentro de la región de metaestabilidad o incluso dentro de la zona de coexistencia *líquido* - *sólido*. De hecho en el extremo de alta densidad de estas isothermas, pudo observarse un anormal cambio de pendiente, que cabría interpretar como indicio del cambio de fase. Como quiera que la simulación en una sola fase que habíamos diseñado, no estaba preparada para tal fin, todos estos puntos de comportamiento anormal han sido descartados del conjunto de datos utilizados como referencia comparativa.

3.4.1 Análisis de isothermas

El análisis visual de las Figs. 3.5 y 3.6, muestra de manera fehaciente el magnífico comportamiento predictivo de la ecuación de estado perturbativa que hemos desarrollado para el sistema Kihara. Obsérvese que en esta ecuación, no hay ningún parámetro ajustable y todos sus elementos se derivan estrictamente de la argumentación teórica.

Aun así debemos destacar diferentes niveles en el grado de coincidencia. El análisis de la presión en la Fig. 3.5, indica una perfecta concordancia en todo el diagrama de fases y en todos los valores del parámetro x_s . Tan solo para algunos valores de máxima densidad y muy baja temperatura, casos $x_s = 0.0$ y $x_s = 0.1$, aparecen pequeñas desviaciones, sin que podamos tener plena garantía sobre si realmente se trata de un error en la predicción o un muestreo en la región de equilibrio con el sólido.

En la Fig. 3.6, donde se representa la energía interna, esta misma situación vuelve a aparecer, pero

ahora de forma mucho más patente. Todas las isothermas de energía situadas a las temperaturas más baja, presentan claras desviaciones a densidades superiores a $\rho^* = 0.7$, mientras que en el resto de isothermas, la concordancia es magnífica. Evidentemente, en este análisis, el comportamiento de la energía interna configuracional del modelo con $x_s = 0.5$, se produce un hecho diferenciador. Obsérvese que tan solo las isothermas de más alta temperatura, predicen bien los datos experimentales en todo el rango de densidad, mientras que en el resto hay ostensibles desviaciones.

Resulta bien conocido el estudio de ecuaciones de estado que la predicción de magnitudes termodinámicas que incluyen derivadas de la presión con respecto a las variables ρ^* y T^* , son siempre mucho más dificultosas de conseguir, no ya tan solo por la necesidad de practicar derivadas numéricas, de las que nuestro modelo está exento, sino por que la dependencia intrínseca de la ecuación de estado con las mismas, no suele ser contemplada en toda su complejidad. También se ha reseñado que las derivadas de presión con respecto a la temperatura, conllevan además una mayor pérdida de calidad en las predicciones que las derivadas con respecto a la densidad [Rubio, Zollweg, Palanco et al., 1991].

En otro orden de cosas, los propios datos de nuestra simulación ya muestran muy claramente un cambio muy radical en el hábito del sistema $x_s = 0.5$ con respecto al resto, manifestándose una tendencia hacia la menor dependencia de la energía con la temperatura (isothermas muy juntas), que varía casi de forma proporcional a la densidad. Evidentemente nuestro modelo teórico no es capaz de reproducir este comportamiento (sí lo hace de forma cualitativa), aunque reproduzca muy bien la presión de este mismo sistema de Kihara. Con posterioridad, haremos alguna referencia añadida al comportamiento singular que presentan los sistemas Kihara para valores altos del núcleo x_s .

3.4.2 Análisis de isocoras

El análisis de las representaciones gráficas de isocoras que aparecen en las Figs. 3.7 y 3.8, vuelve a poner de manifiesto un magnífico comportamiento de nuestra ecuación de estado. La concordancia en las isocoras de presión es aun mejor que en las isothermas, con desviaciones inapreciables en la representación, si bien, de nuevo aparecen ligeras discrepancias en la representación de isocoras de la energía interna, donde se muestran desviaciones sistemáticamente presentes en la región de muy baja temperatura, las cuales se ven agudizadas en el sistema con núcleo $x_s = 0.5$.

No resulta sorprendente encontrar este tipo de desviaciones de baja temperatura, ya que resulta conocida la dificultad de todos los modelos clásicos de perturbaciones para realizar predicciones en este dominio. En general, tanto las contribuciones repulsivas de esferas duras como las atractivas, son manifiestamente mejorables en la región de densidades altas y moderadas, ya que las aproximaciones empleadas en el cálculo de la *RDF*, maximizan sus errores en esta región. Por otra parte, también es conocido que las ecuaciones de estado perturbativas, no verifican un límite correcto a muy baja densidad. En efecto, la propia estructura de la *eos* definida en las ecs. 3.48 y 3.85, nos indica que el desarrollo en serie a densidad nula, es de la forma

$$\lim_{\rho^* \rightarrow 0} Z = 1 + \left(\frac{Cte_1}{T^*} + \frac{Cte_2}{T^{*2}} + \dots \right) \rho^* + \dots \quad (3.87)$$

la cual no es plenamente concordante con la ecuación del virial

$$\lim_{\rho^* \rightarrow 0} Z = 1 + B(T^*) \rho + \dots = 1 + B^*(T^*) \rho^* + \dots \quad (3.88)$$

donde el *segundo coeficiente del virial* $B(T)$, al que también abreviaremos con las siglas *SCV*, está dado de forma exacta por la integral

$$B(T) = -2\pi \int_0^\infty \left[e^{-u(r)/kT} - 1 \right] r^2 dr = -\frac{2\pi}{3} \frac{1}{kT} \int_0^\infty u'(r) e^{-u(r)/kT} r^3 dr \quad (3.89)$$

$$B^*(T^*) = \frac{B(T^*)}{\sigma^3} = -\frac{2\pi}{3} \frac{1}{T^*} \int_0^\infty \varphi'(x) e^{-\varphi(x)/T^*} x^3 dx \quad (3.90)$$

y tras sustituir en la ec. 3.90 el potencial de Kihara, los resultados corresponden a

$$B_{Kih}^*(T^*) = \frac{2\pi}{3} x_s^3 - \frac{2\pi}{3} (1-x_s)^3 \sum_{k=0}^3 D_k \left(\frac{3-k}{12} \right) \left[\sum_{j=0}^\infty \frac{1}{j!} \left(\frac{4}{T^*} \right)^{\frac{(6j+3-k)}{12}} \Gamma \left(\frac{6j-3+k}{12} \right) \right] \quad (3.91)$$

cuyos primeros términos son

$$B_{Kih}^*(T^*) = \frac{2\pi}{3} x_s^3 - \frac{2\pi}{3} (1-x_s)^3 \left(\frac{1}{4} \right) D_0 \left[\Gamma \left(\frac{-3}{12} \right) \left(\frac{4}{T^*} \right)^{\frac{1}{4}} + \Gamma \left(\frac{3}{12} \right) \left(\frac{4}{T^*} \right)^{\frac{3}{4}} + \frac{1}{2} \Gamma \left(\frac{9}{12} \right) \left(\frac{4}{T^*} \right)^{\frac{5}{4}} + \dots \right] \quad (3.92)$$

Es desde luego una serie de temperatura bastante más compleja que la presentada en la ec. 3.87, cuyo cálculo detallado y el del segundo coeficiente del virial de otros potenciales esféricos birrecíprocos, puede encontrarse detallado en el *Apéndice C*.

En cualquier caso, y pese a estas limitaciones básicas, las predicciones realizadas con nuestro modelo perturbativo para el segundo coeficiente del virial del sistema Kihara, son bastante buenas, a excepción nuevamente de las ligeras desviaciones que aparecen a muy baja temperatura, tal como

puede observarse en la Fig. 3.11. En ella también se han representado las predicciones con la teoría de Barker y Henderson. Las desviaciones obtenidas son mucho más alarmantes, comprobándose una vez más la superioridad del planteamiento de Tang y Lu, especialmente en la región del gas.

3.4.3 Análisis de desviaciones

Por último, una nueva visión complementaria del comportamiento de nuestra ecuación de estado puede verse en los mapas de desviaciones, absolutas y relativas, que se ofrecen en las Figs. 3.9 y 3.10, que vuelven a visualizar gráficamente la acumulación de desviaciones en la región de muy baja temperatura (próxima al equilibrio de fases líquido-vapor), y como estas se agudizan en la región de alta densidad. Conviene además puntualizar, cómo en la Fig. 3.10, que representa las desviaciones relativas, el número de puntos que alcanzan desviaciones algo más elevadas, parece aumentar con respecto al de las desviaciones absolutas. Ello es estrictamente reflejo de la dificultad para establecer un índice de desviaciones coherente en todo el intervalo de presiones, ya que la desviación relativa está fuertemente penalizada en la región de baja presión y la desviación absoluta en el extremo contrario. En un intento de matizar este comportamiento, junto a las habituales media de desviaciones absolutas (*MDA*) y media de desviaciones relativas (*MDR*)

$$MDA = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |(P_{sim}^*)_i - (P_{cal}^*)_i| \quad MDR(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|(P_{sim}^*)_i - (P_{cal}^*)_i|}{(P_{sim}^*)_i} \quad (3.93)$$

hemos definido un nuevo índice de desviaciones totales (*ID*), tal que

$$ID(\%) = 100 MDR + \frac{MDA}{\langle P \rangle} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|(P_{sim}^*)_i - (P_{cal}^*)_i|}{(P_{sim}^*)_i} + \frac{1}{n} \frac{\sum_{i=1}^n |(P_{sim}^*)_i - (P_{cal}^*)_i|}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (P_{sim}^*)_i} \quad (3.94)$$

el cual podría comportarse más coherentemente como indicador estable de desviaciones en todo el intervalo de condiciones. En todas estas expresiones, P_{sim}^* es la presión reducida de simulación, P_{cal}^* es la correspondiente al cálculo teórico con la *eos* y n es el número de puntos experimentales disponibles. Los resultados obtenidos para estos índices, se muestran en las Tablas 3.8, 3.9 y 3.10

Kihara x_s	MDA	MDR	ID
0.0	0.093	5.97 %	8.58 %
0.1	0.107	3.87 %	6.74 %
0.3	0.063	4.17 %	6.00 %
0.5	0.030	11.9 %	14.8 %

Tabla 3.8: Estimadores de las desviaciones en la presión reducida, obtenida con las ecs. 3.48 y 3.85 para reproducir los datos de simulación (presiones reducidas) presentados en la Fig. 3.5. Las abreviaturas hacen referencia a la desviación absoluta media (MDA), a la desviación relativa media (MDR) y al índice de desviaciones totales (ID), definidos respectivamente en las ecs. 3.93 y 3.94.

Kihara x_s	DA_{max}	P_{cal}	P_{exp}	ρ	T
0.0	1.71	5.41	3.70	1.000	0.800
0.1	2.02	5.94	3.92	1.000	0.800
0.3	1.39	8.57	7.36	1.000	1.000
0.5	0.18	0.58	0.40	0.900	0.525

Tabla 3.9: Valores de la desviación absoluta máxima (DA_{max}) obtenidos al predecir la presión reducida, tal como queda descrito en la Tabla 3.5

Kihara x_s	DA (en P^*) < 10 %	DR (en P^*) < 1.0 %
0.0	98 %	92 %
0.1	96 %	93 %
0.3	98 %	91 %
0.5	100 %	70 %

Tabla 3.10: Porcentaje de puntos, sobre el total de datos de simulación utilizados, que verifican una determinada condición de corte para las desviaciones absolutas (DA) y relativas (DR)

A partir de esta información disponible, cabe reseñar que las desviaciones obtenidas, son en general del mismo orden de magnitud, y solo ligeramente superiores, a las encontradas en el ajuste de los datos de simulación con la ecuación de estado *MBWR* [Johnson *et al*, 1993], de estructura puramente empírica, con 32 parámetros ajustables y específicamente diseñada para reproducir los datos *PVT* de sustancias reales y teóricas, comportamiento que también es corroborado por Tang en su estudio del sistema Lennard-Jones [Tang y Lu, 1997a]. Por nuestra parte, no hemos llegado a hacer una comparación directa con las predicciones de otras ecuaciones de estado perturbativas, como las de *Barker-Henderson* y las de *Week-Chandler-Andersen*, si bien cabe confiar en que el análisis comparativo realizado por otros autores para el potencial de Lennard-Jones [Tang y Lu, 1997a; *id.*, 1997b], y para el potencial de Sutherland [Díez, Largo y Solana, 2010]. En todos estos casos, sin duda la comparación es ventajosa hacia la ecuación de Tang y Lu, y es absolutamente confiable en que también lo sea en su aplicación al potencial de Kihara.

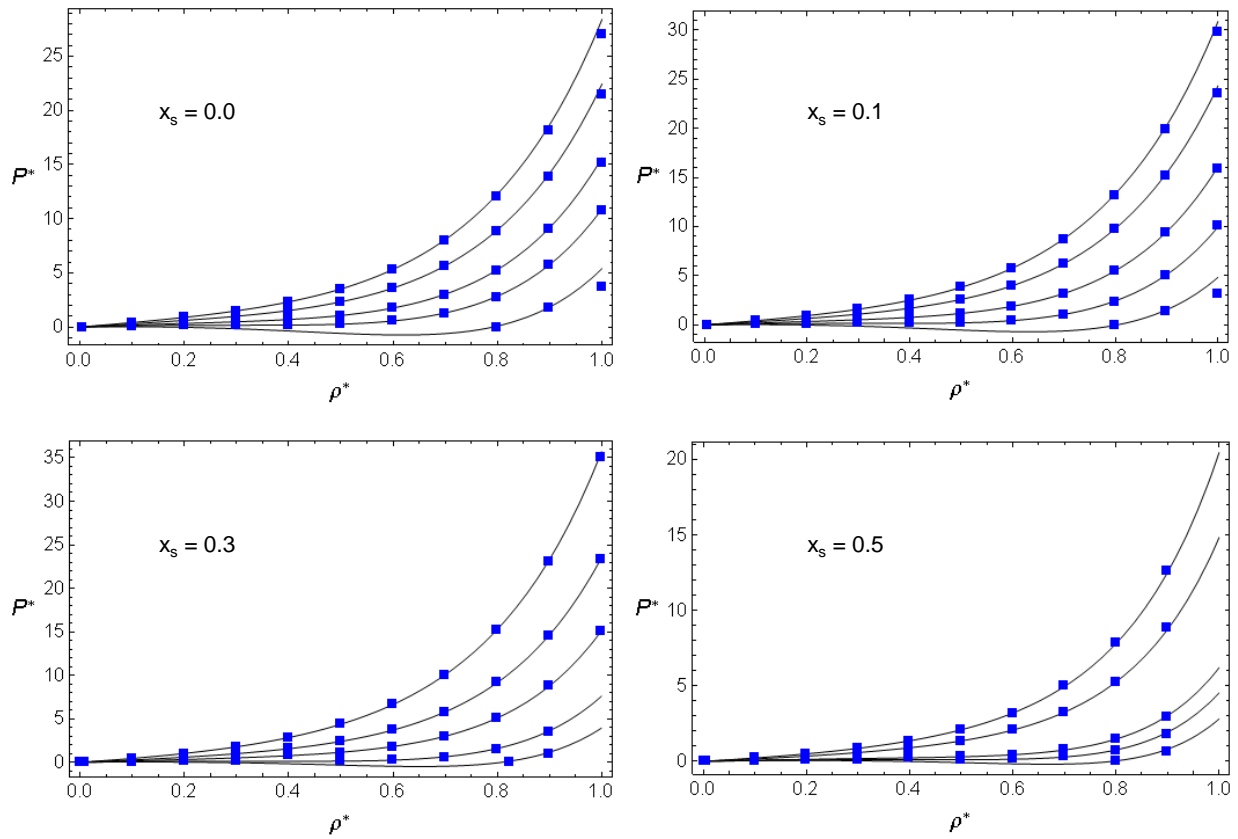


Figura 3.5: Isotermas de presión reducida ($P^* = P \sigma^3 / \epsilon$) de varios sistemas Kihara a distintos valores del núcleo esférico interior (x_s). Las isotermas representadas en cada figura (las líneas continuas son las predicciones teóricas de las ecs. 3.48 y 3.85 y los puntos aislados son los datos de simulación), están detalladas a continuación, comenzando siempre desde la curva inferior a la superior:

Kihara $x_s = 0.0$ ($T^* = 0.8, 1.4, 2.0, 3.0, 4.0$)
 Kihara $x_s = 0.1$ ($T^* = 0.7, 1.2, 1.9, 3.0, 4.0$)
 Kihara $x_s = 0.3$ ($T^* = 0.6, 0.9, 1.6, 2.5, 4.0$)
 Kihara $x_s = 0.5$ ($T^* = 0.55, 0.675, 0.8, 1.5, 2.0$)

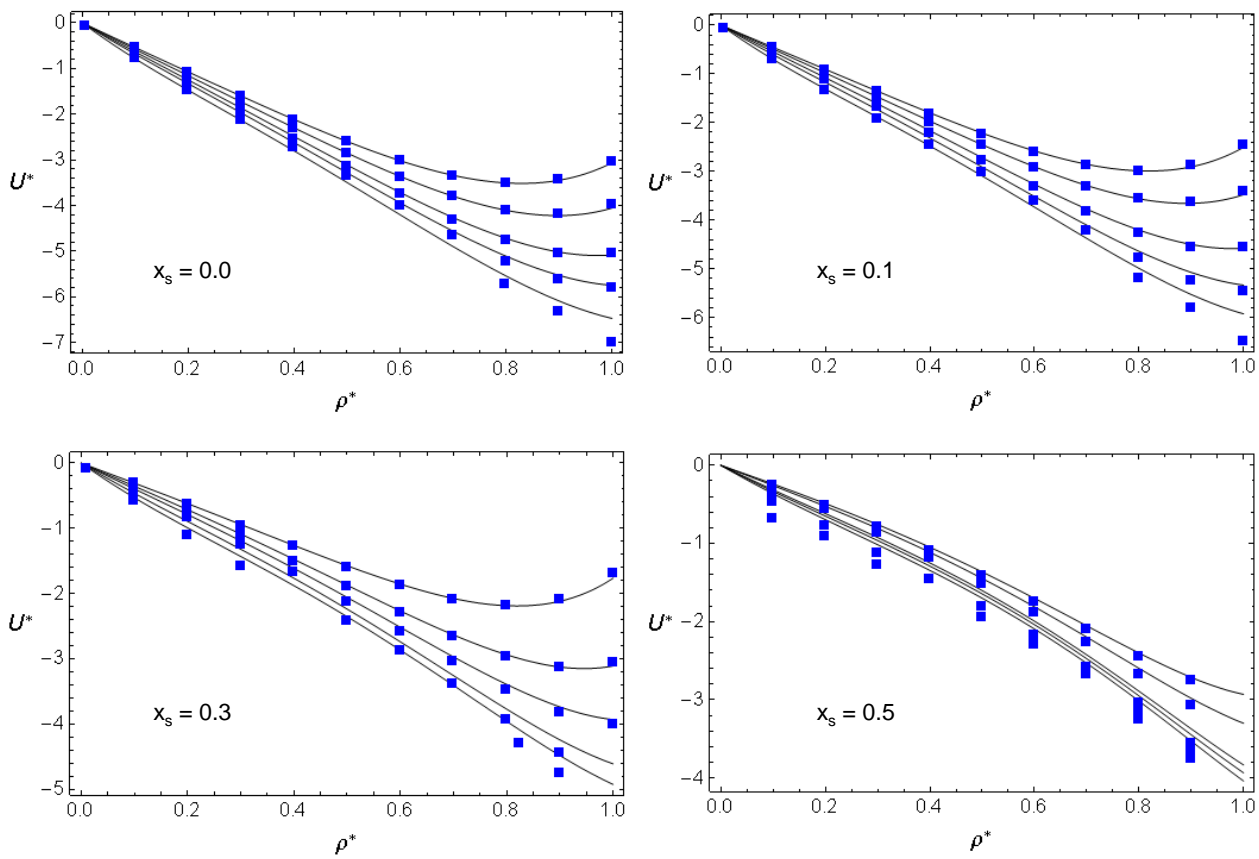


Figura 3.6: Isotermas de energía configuracional reducida ($U^* = U / NkT$) de varios sistemas Kihara a distintos valores del núcleo esférico interior (x_s). Las isotermas representadas en cada figura (las líneas continuas son las predicciones teóricas de las ecs. 3.48 y 3.86 y los puntos aislados son los datos de simulación), están detalladas a continuación, comenzando siempre desde la curva inferior a la superior:

Kihara $x_s = 0.0$ ($T^* = 0.8, 1.4, 2.0, 3.0, 4.0$)
 Kihara $x_s = 0.1$ ($T^* = 0.7, 1.2, 1.9, 3.0, 4.0$)
 Kihara $x_s = 0.3$ ($T^* = 0.6, 0.9, 1.6, 2.5, 4.0$)
 Kihara $x_s = 0.5$ ($T^* = 0.55, 0.675, 0.8, 1.5, 2.0$)

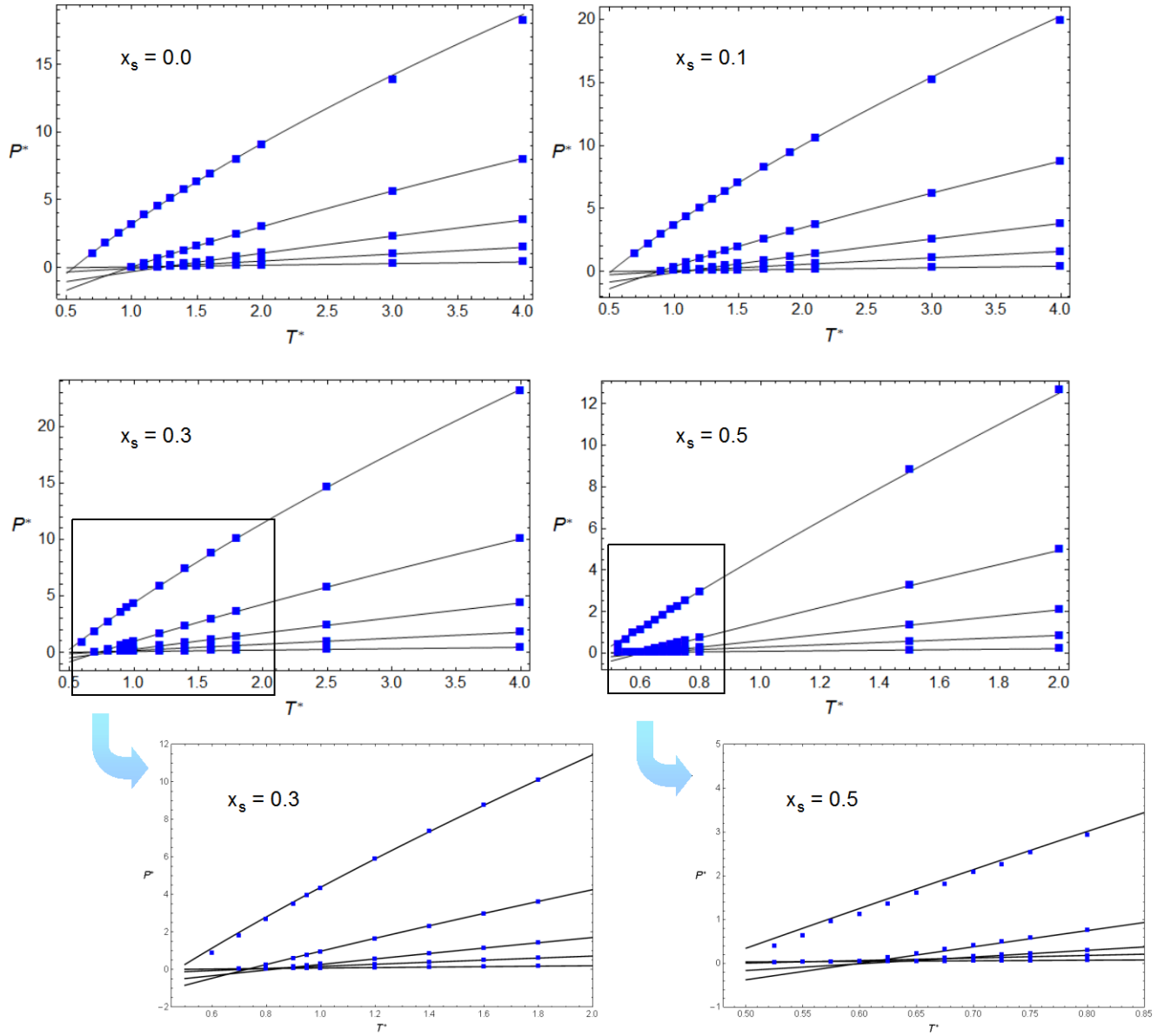


Figura 3.7: Isocoras de presión reducida ($P^* = P \sigma^3 / \epsilon$) de varios sistemas Kihara a distintos valores del núcleo esférico interior (x_s). Las isocoras representadas en cada figura (las líneas continuas son las predicciones teóricas de las ecs. 3.48 y 3.85 y los puntos aislados son los datos de simulación), están detalladas a continuación, comenzando siempre desde la curva inferior a la superior:

Kihara $x_s = 0.0$ ($\rho^* = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$)
 Kihara $x_s = 0.1$ ($\rho^* = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$)
 Kihara $x_s = 0.3$ ($\rho^* = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$)
 Kihara $x_s = 0.5$ ($\rho^* = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$)

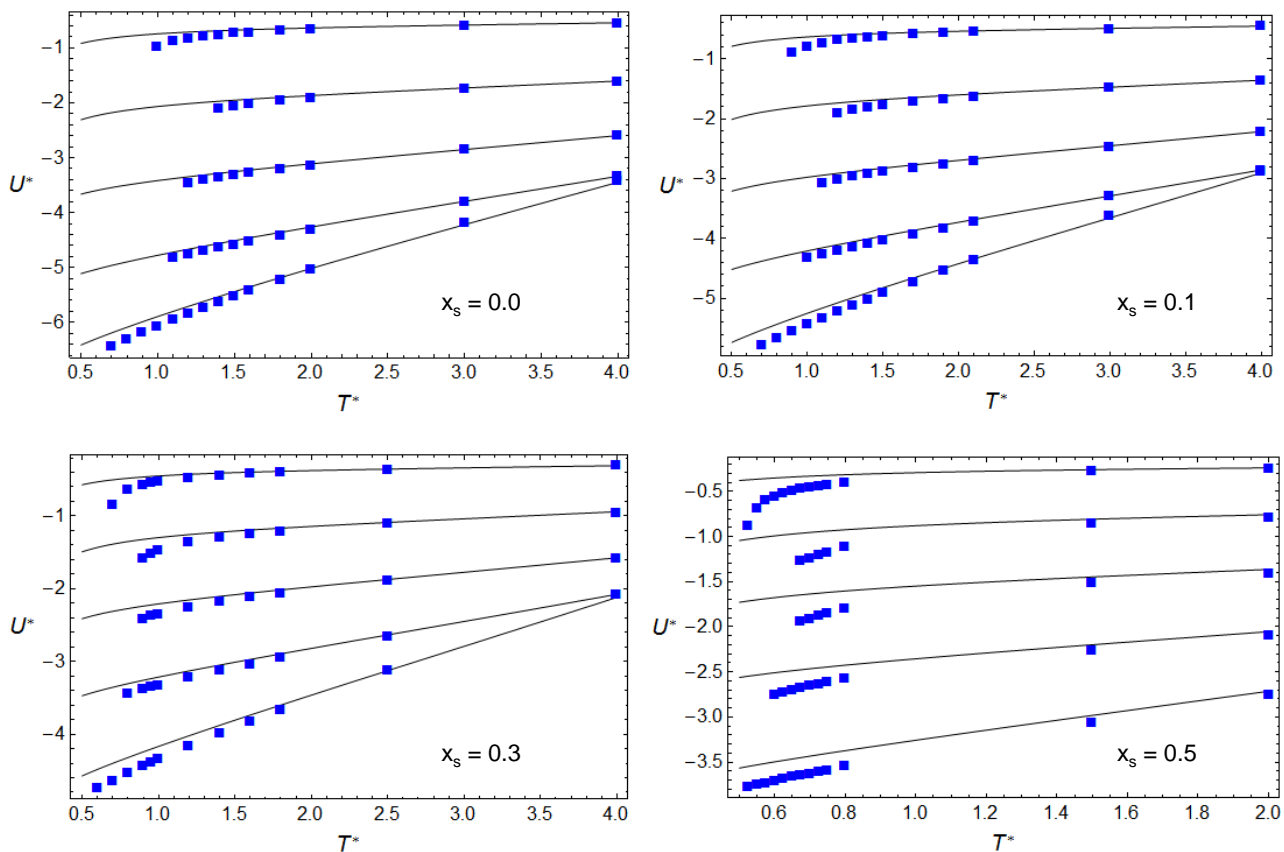


Figura 3.8: Isocoras energía configuracional reducida ($U^* = U / NkT$) de varios sistemas Kihara a distintos valores del núcleo esférico interior (x_s). Las isocoras representadas en cada figura (las líneas continuas son las predicciones teóricas de las ecs. 3.48 y 3.86 y los puntos aislados son los datos de simulación), están detalladas a continuación, comenzando siempre desde la curva inferior a la superior:

Kihara $x_s = 0.0$ ($\rho^* = 0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1$)
 Kihara $x_s = 0.1$ ($\rho^* = 0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1$)
 Kihara $x_s = 0.3$ ($\rho^* = 0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1$)
 Kihara $x_s = 0.5$ ($\rho^* = 0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1$)

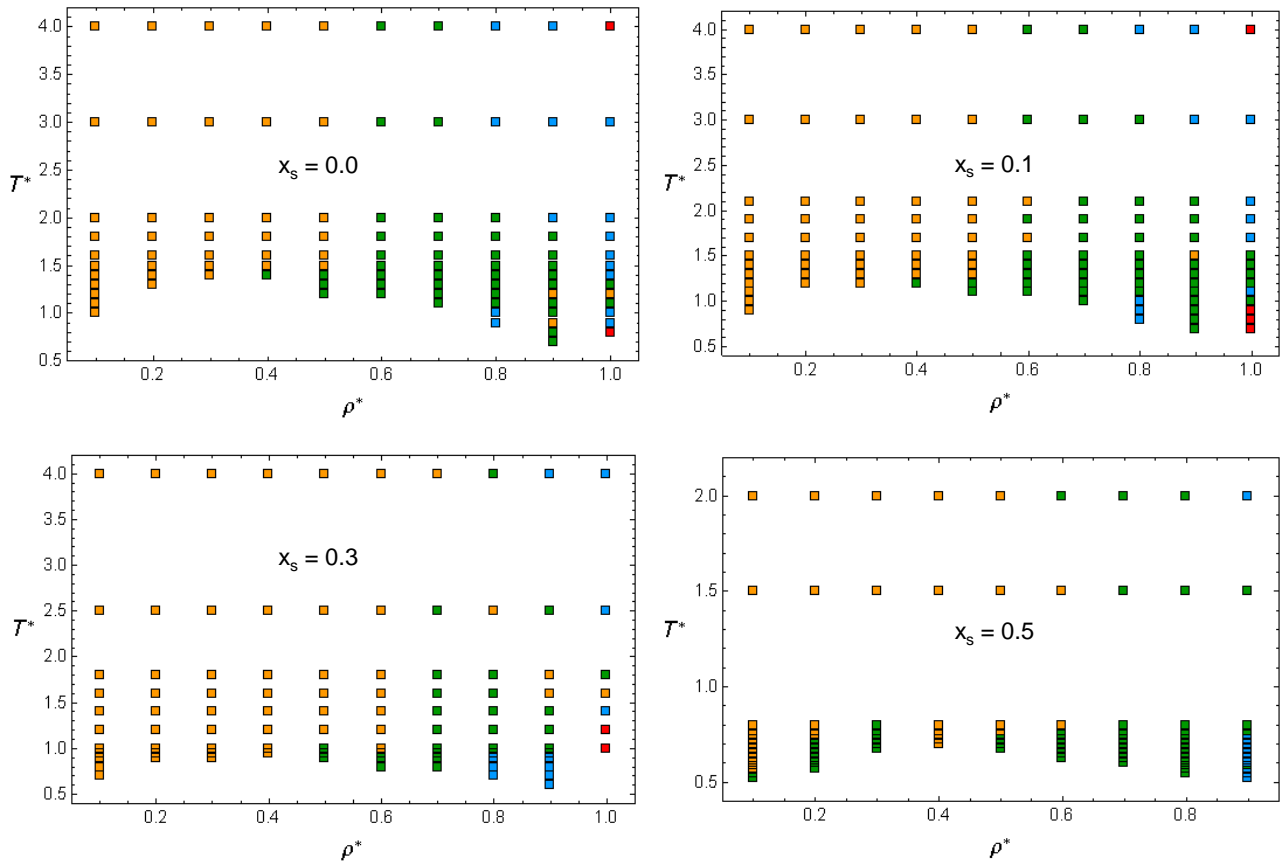


Figura 3.9: Mapa de desviaciones absolutas en la presión calculada con las ecs. 3.48 y 3.85 frente a los valores de simulación ($DA = |P_{sim}^* - P_{cal}^*|$). El código de colores indica, para cada coordenada (ρ^* , T^*) del diagrama de fases, el intervalo de desviación conseguida:

- (■) $DA \leq 0.01$ (■) $0.01 < DA \leq 0.1$ (■) $0.1 < DA \leq 1.0$
- (■) $1.0 < DA \leq 5.0$ (□) $DA > 5.0$

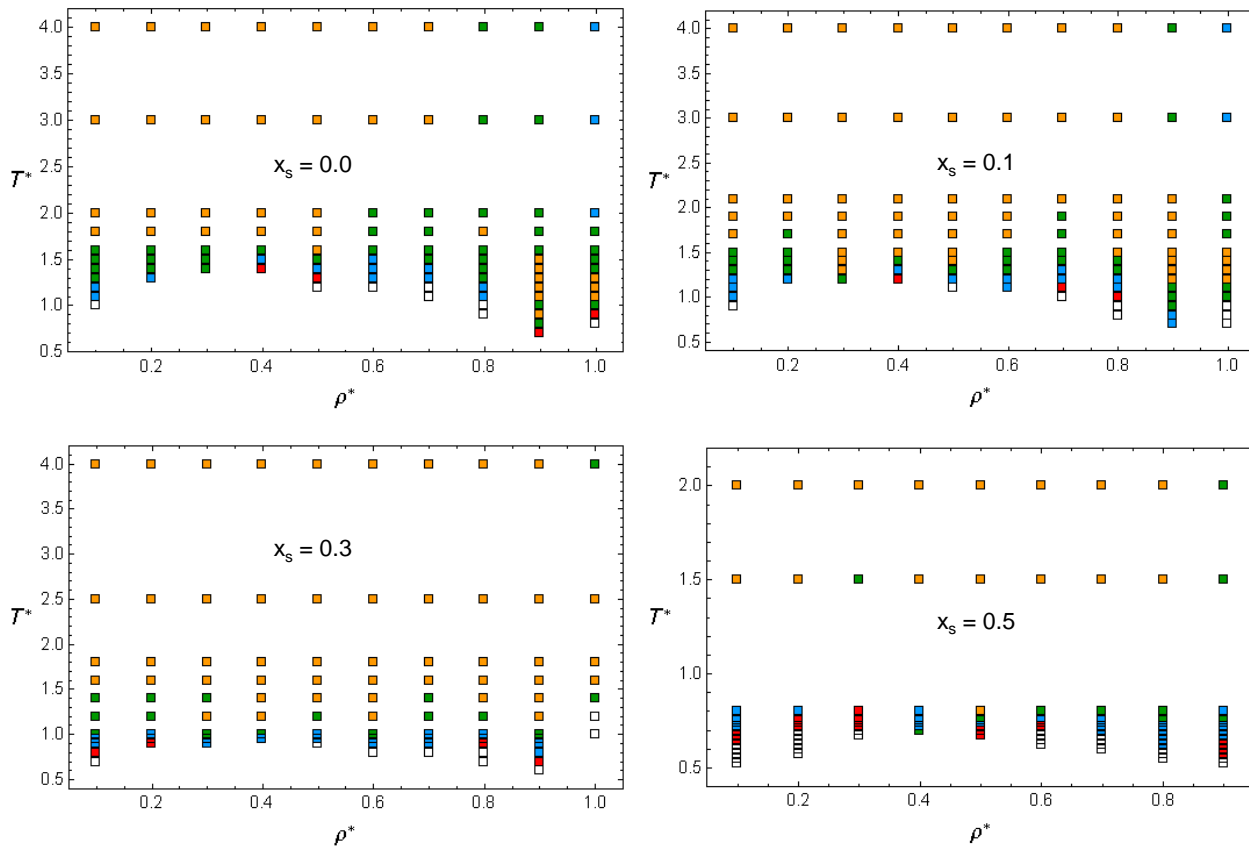


Figura 3.10: Mapa de desviaciones relativas en la presión calculada con las ecs. 3.48 y 3.85 frente a los valores de simulación ($DR\% = 100 | P_{sim}^* - P_{cal}^* | / P_{sim}^*$). El código de colores indica, para cada coordenada (ρ^* , T^*) del diagrama de fases, el intervalo de desviación conseguida:

- | | | |
|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| (■) $DR \leq 1.0 \%$ | (■) $1.0 \% < DR \leq 3.0 \%$ | (■) $3.0 \% < DR \leq 7.0 \%$ |
| (■) $7.0 \% < DR \leq 10.0 \%$ | (□) $DR > 10.0 \%$ | |

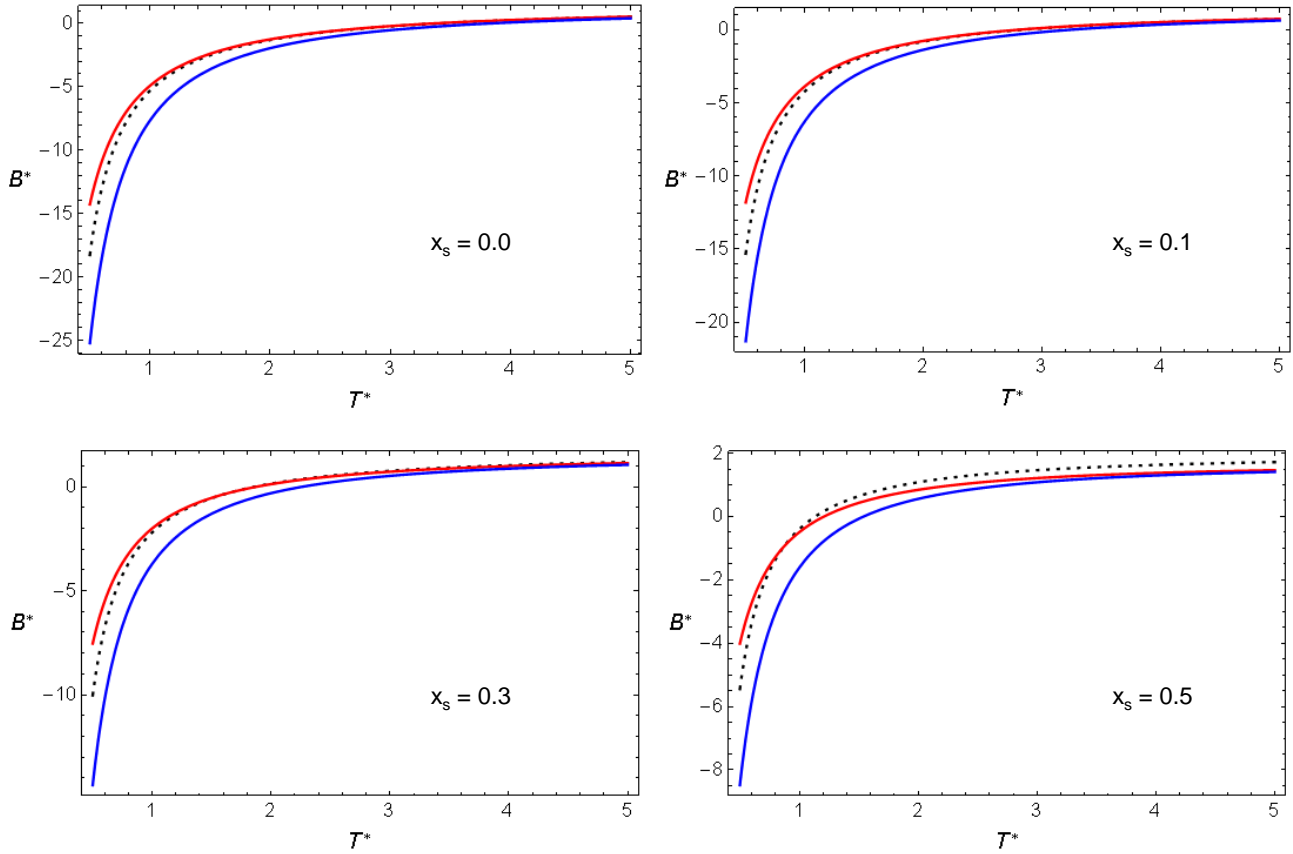


Figura 3.11: Segundo coeficiente del virial reducido ($B^* = B / \sigma^3$) de varios sistemas Kihara a distintos valores del núcleo esférico interior (x_s) y de la temperatura $T^* = kT/\epsilon$. Las líneas continuas rojas son las predicciones perturbativas de la ec. 3.87, las líneas continuas azules corresponden a un desarrollo perturbativo basado en el modelo de Barker y Henderson y las líneas punteadas son los valores analíticos exactos de la ec. 3.91.

3.4.4 Región de coexistencia líquido-vapor y determinación de las coordenadas críticas

En el Capítulo 2 se describió extensamente el procedimiento seguido para obtener los datos de equilibrio líquido-vapor mediante simulación de Monte Carlo. Baste simplemente recordar que para los distintos sistemas de Kihara se han realizado simulaciones de coexistencia sobre un colectivo de 2048 partículas de las cuales fue posible obtener, mediante análisis de las curvas de perfil de densidad, los datos de densidades para ambas fases a las temperaturas prefijadas. En una ronda posterior de simulaciones, se obtuvieron los datos de presión y de energía interna, ambas de saturación, realizando simulaciones de fase única en la región del gas, una vez que se han fijado las coordenadas de temperatura y densidad previamente obtenidas.

Estos resultados de simulación han sido confrontados con las predicciones de nuestra ecuación de estado para el sistema Kihara, obteniéndose los valores numéricos que se presentan en las Tablas 3.11. Para tal fin, se ha procedido a la resolución numérica de un sistema de ecuaciones no lineales, consistentes en la imposición de las tres condiciones termodinámicas que caracterizan el equilibrio de fases, es decir, la igualdad de temperaturas, presiones y potencial químico entre ambas fases. Este último ha sido obtenido analíticamente a partir de la definición

$$\frac{\mu}{kT} = \frac{A}{NkT} + Z \quad (3.95)$$

dando lugar al sistema

$$\{T_L = T_G \quad P_L = P_G \quad a_L(\rho_L, T_L) + Z_L(\rho_L, T_L) = a_G(\rho_G, T_G) + Z_G(\rho_G, T_G)\} \quad (3.96)$$

En una etapa previa de verificación, los resultados obtenidos para el sistema Lennard-Jones (Kihara con $x_s = 0.0$) han sido comparados con otros disponibles en la bibliografía [Lotfi *et al.*, 1992; Janeček, 2006], considerados como referencias comúnmente aceptadas. Se observa una magnífica concordancia de nuestros datos con ambas publicaciones, las cuales son presentadas en la Tabla 3.14. Este hecho refuerza la idea de confianza en que el resto de las medidas para otros sistemas de Kihara, tengan una validez semejante puesto que fueron obtenidos con una técnica semejante.

La ecuación de estado perturbativa que hemos presentado, reproduce muy bien el comportamiento de las curvas de equilibrio líquido-vapor experimentales, con desviaciones inapreciables en todo el intervalo donde se espera validez práctica de la ecuación perturbativa. En efecto, cualquier ecuación de estado, llamémosle “clásica”, admite un desarrollo en serie en torno a sus coordenadas críticas, de forma que podemos escribir

$$\begin{aligned}
P^* = P_c^* + \left(\frac{\partial P^*}{\partial \rho^*} \right)_c (\rho^* - \rho_c^*) + \left(\frac{\partial P^*}{\partial T^*} \right)_c (T^* - T_c^*) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 P^*}{\partial \rho^{*2}} \right)_c (\rho^* - \rho_c^*)^2 \\
+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 P^*}{\partial T^{*2}} \right)_c (T^* - T_c^*)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 P^*}{\partial \rho^* \partial T^*} \right)_c (\rho^* - \rho_c^*)(T^* - T_c^*) + \dots
\end{aligned} \quad (3.97)$$

serie a la que debemos imponer la doble condición esperable para un punto crítico

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho^*} \right)_c = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^{*2}} \right)_c = 0 \quad (3.98)$$

que simplifica la expresión hasta

$$\Delta P^* = \left(\frac{\partial P^*}{\partial T^*} \right)_c \Delta T^* + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 P^*}{\partial T^{*2}} \right)_c \Delta T^{*2} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 P^*}{\partial \rho^* \partial T^*} \right)_c \Delta \rho^* \Delta T^* + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 P^*}{\partial \rho^{*3}} \right)_c \Delta \rho^{*3} + \dots \quad (3.99)$$

donde además hemos definido los términos incrementales

$$\Delta T^* = T^* - T_c^* \quad \Delta \rho^* = \rho^* - \rho_c^* \quad \Delta P^* = P^* - P_c^* \quad (3.100)$$

Obsérvese que el primer término no nulo en densidad, tiene que ser necesariamente de orden 3, por lo que fijando el valor de la temperatura en su valor crítico, tendremos

$$T^* = T_c^* \quad \rightarrow \quad \Delta P^* = \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 P^*}{\partial \rho^{*3}} \right)_c \Delta \rho^{*3} + \dots \quad \rightarrow \quad \Delta P^* \sim \Delta \rho^{*3} \quad (3.101)$$

y equivalentemente, si fijamos las coordenadas a la densidad crítica

$$\rho^* = \rho_c^* \quad \rightarrow \quad \Delta P^* = \left(\frac{\partial P^*}{\partial T^*} \right)_c \Delta T^* + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 P^*}{\partial T^{*2}} \right)_c \Delta T^{*2} + \dots \quad (3.102)$$

de forma que en las proximidades del punto crítico, la presión exhibe las dependencias

$$\Delta P^* \sim \Delta \rho^{*3} \quad \Delta P^* \sim \Delta T^* \quad (3.103)$$

$$\begin{aligned}
T^* = T_c^* &\rightarrow P^*(\rho^*) = P_c^* + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 P^*}{\partial \rho^{*3}} \right)_c (\rho^* - \rho_c^*)^3 \rightarrow \Delta P^* \sim \Delta \rho^{*3} \\
\rho^* = \rho_c^* &\rightarrow P^*(T^*) = P_c^* + \left(\frac{\partial P^*}{\partial T^*} \right)_c (T^* - T_c^*) \rightarrow \Delta P^* \sim \Delta T^*
\end{aligned} \tag{3.104}$$

Igualmente, con algo más de cálculo, puede deducirse que la diferencia de densidades de coexistencia, también en la estricta cercanía del punto crítico, sigue la ley teórica [Hansen y McDonald, 2006]

$$\rho_L^* - \rho_G^* \sim |\Delta T^*|^{1/2} \tag{3.105}$$

Estos comportamientos descritos en las ecs. 3.104 y 3.105, aplicables a cualquier ecuación de estado que no incluya expresamente correcciones críticas empíricas, se encuentra en claro conflicto con las medidas experimentales, que muestran claramente valores de los exponentes críticos, bastante diferentes

$$\rho_L^* - \rho_G^* \sim |\Delta T^*|^{0.32} \quad \Delta P^* \sim (\Delta \rho^*)^{4.8} \tag{3.106}$$

Es por ello que la predicción de la curva de coexistencia a temperaturas cercanas a la crítica, más o menos por encima del 85% de este valor, se hace inabordable para una ecuación de estado clásica. El análisis teórico de los fenómenos críticos, sigue en general un camino separado al resto del diagrama de fases. Aun así, desde los años 60' [Widom, 1965; Kadanoff, 1966] se han hecho importantes esfuerzos por unificar ambos campos. El punto de partida es el reconocimiento de que las fluctuaciones de densidad, producidas a muy grandes escalas en las cercanías del punto crítico de un fluido, y origen de la discrepancia con los modelos teóricos clásicos, es en realidad un fenómeno semejante al que se produce en cualquier otra región del diagrama de fases a otras longitudes de escala. Este tipo de fenómenos ya había sido observado en otro tipo de sistemas más simples, como ciertas transiciones en la alineación de spines atómicos, así como en sistemas con muy diverso grado de complejidad [Rubio y Ortega, 2000], mostrando la universalidad de los fenómenos críticos. La resolución del problema, pasaría establecer un conjunto de nuevas variables, que se comportan de forma invariante a la escala de las fluctuaciones, para lo cual se hace uso del llamado *grupo de renormalización*, un conjunto de técnicas matemáticas que describen el comportamiento de un sistema físico complejo mediante sucesivas etapas de promediado sobre dominios parciales del mismo [Goldenfeld, 1992]. Este planteamiento, aplicado por primera vez a fluidos por [Wilson, 1971, 1974] ha supuesto un importante avance en la predicción teórica de los exponentes y parámetros de escala en la transición crítica de un fluido [Amit, 1993]. Más recientemente, los desarrollos teóricos han sido encaminados a la formulación de funcionales para la energía libre que incluyen de forma implícita la descripción no clásica de la criticalidad [Parola y Reatto, 1985, 1995]. Mediante este formalismo se ha logrado una magnífica descripción de la curva de coexistencia completa del sistema Lennard-Jones [Tau, Parola et al., 1995; Reine y Kahl, 2002a] y del sistema SW [Reiner y Kahl, 2002b].

Durante la última década, se han hecho también numerosos intentos de extender este complejo

formalismo teórico al cálculo práctico de las propiedades de fluidos reales mediante la modificación (*crossover*) de algunas de las ecuaciones de estado disponibles. J.A. White ha llevado a cabo la unificación de la *Teoría de Grupos de Renormalización* con las llamadas *Teorías de campo medio* [White, 2000], un modelo de fluido en el que toda o parte de las interacciones locales, así como su estructura microscópica detallada, se obvia en beneficio de una mayor simplicidad, entendiendo que cada partícula interacciona globalmente con un conjunto uniforme constituido por las $N-1$ partículas restantes. A partir de este estudio, el modelo de campo medio renormalizado ha sido aplicado a la descripción de fluidos constituidos por cadenas moleculares, en una suerte de *eos SAFT*, donde solo la contribución de referencia está afectada por la renormalización. Finalmente Yiping Tang, también ha extendido su teoría perturbativa al ámbito de la región crítica. Para ello ha desarrollado una forma híbrida de la renormalización de White, la teoría de densidades funcionales y la aproximación de superposición. El uso de la relación de cierre *MSA*, vuelve a proporcionar una vía útil par describir fluidos como el Lennard-Jones, esta vez incluso fuera de la región clásica [Tang, 1998].

En la Fig. 3.13 aparecen representadas las curvas de coexistencia o *curvas binodales* en los diferentes sistemas de Kihara, así como las predicciones teóricas. Dentro del rango de aplicabilidad, la concordancia es magnífica. Obsérvese también cómo la predicción teórica de la temperatura crítica, sobrestima sistemáticamente el valor experimental, manteniéndose en este caso una proporción casi constante de ambos valores

x_s	0.0	0.1	0.3	0.5
$T_c^* (\text{eos}) / T_c^* (\text{simulación})$	1.07	1.06	1.07	1.08

De hecho la simple estimación, mediante estudios de simulación, de las coordenadas críticas ya supone un proceso no trivial. En efecto, mientras que la simulación de las condiciones de coexistencia a baja temperatura, puede considerarse como un problema con solución rutinaria, el estudio de esta curva por encima de valores del orden a $0.85 T_c$, ya es más dificultoso. Con la técnica que nosotros hemos empleado, las densidades de coexistencia son calculadas a partir de las regiones horizontales y bien diferenciadas, que son asignables a la fase líquida y a la fase gaseosa (ver Fig. 3.12), algo que cambia radicalmente hasta perderse este buen comportamiento a medida que elevamos la temperatura. La única opción de realizar simulaciones a temperaturas algo más cercanas a la crítica es mediante tamaños de muestra mucho más grandes y tiempos de muestreo muchísimo mayores, lo cual suele traducirse en un procedimiento inoperativo.

En general, la mejor opción práctica para determinar las coordenadas críticas, consiste en realizar una extrapolación coherente de los datos de simulación disponibles para la curva de coexistencia. Para ello se hace necesario disponer de algunas funciones matemáticas, si es posible con algún fundamento teórico para reproducir las dependencias entre las tres variables de la curva de coexistencia, presuponiendo que estas funcionalidades se comportan coherentemente cuando nos situamos en el punto crítico.

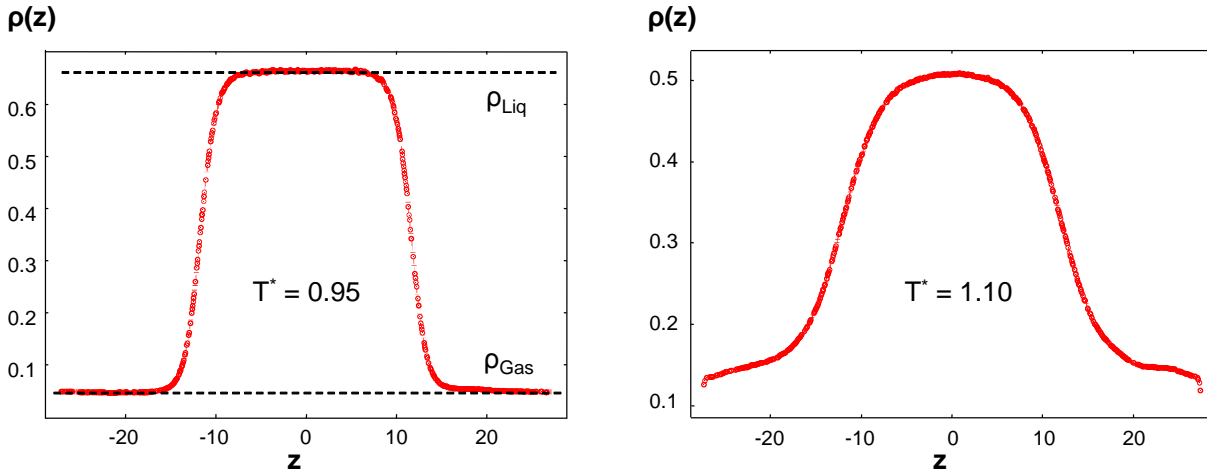


Figura 3.12: Perfiles de densidad para el equilibrio líquido-gas del sistema Kihara $x_s = 0.1$ a dos temperaturas diferentes. En la figura de la izquierda se muestra un esquema acerca de la determinación de las densidades de coexistencia, mientras que en la de la izquierda, muy cercano a la temperatura crítica (valor estimado $T^* = 1.13$) ya no es posible determinarla al carecer de zonas planas identificables.

Son numerosas las dependencias de este tipo que han sido propuestas en la bibliografía, tanto en los estudios teóricos de simulación [Lotfi, 1992] como en la correlación de datos experimentales [Funke et al, 2001a, 2001b]. Los procedimientos que se citan en la literatura, aluden a una estimación secuencial de las coordenadas críticas: primero una ecuación proporciona un valor de la temperatura crítica, que al ser reemplazado en la siguiente proporciona el valor de la densidad crítica y finalmente, una tercera, proporciona la presión crítica. Por nuestra parte hemos decidido trabajar con una alternativa, aparentemente más robusta, ya que aprovechamos todo el conjunto de la información disponible sobre la curva de coexistencia para minimizar simultáneamente las distancias entre los datos experimentales y las funciones de ajuste, todas las cuales convergen coherentemente en el punto crítico. Para tal fin, se han utilizado las expresiones que se describen a continuación:

$$\left. \begin{aligned} \rho_G^* &= \rho_c^* - A_0(T_c^* - T^*)^{1/3} + A_1(T_c^* - T^*) + A_2(T_c^* - T^*)^{3/2} \\ \rho_L^* &= \rho_c^* + A_0(T_c^* - T^*)^{1/3} + A_3(T_c^* - T^*) + A_4(T_c^* - T^*)^{3/2} \\ P_G^* &= P_c^* - B_0(\rho_c^* - \rho^*)^{4.8} e^{-B_1(\rho_c^* - \rho^*)} \\ P_L^* &= P_c^* - B_0(\rho^* - \rho_c^*)^{4.8} e^{-B_2(\rho^* - \rho_c^*)} \\ \frac{1}{2}(\rho_L^* + \rho_G^*) &= \rho_c^* + C(T_c^* - T^*) \\ P_G^* &= P_c^* e^{-D(1-T^*/T_c^*)} \end{aligned} \right\} \quad (3.107)$$

En realidad, hemos seguido en buena medida las expresiones propuestas por Lotfi et al, a las que hemos añadido dos expresiones complementarias para la correlación de la dependencia de la presión

de coexistencia con la densidad, tanto en la región del líquido como del vapor. Nótese que todas ellas resultan ser consistentes con las leyes de escala y sus exponentes críticos en las cercanías de dicho punto. Obsérvese también que se contemplan simultáneamente las tres proyecciones planas P - T , P - ρ y ρ - T

Tras ajustar simultáneamente las 6 ecuaciones y sus 10 coeficientes indeterminados (A_j , B_j , C , D) a los datos de coexistencia, se observa una magnífica coherencia en la reproducción de la curva de coexistencia y una suave extrapolación hacia los valores de las coordenadas críticas, tal como aparece en la Fig. 3.13. En ella queda también reflejado el comportamiento de la ecuación de estado que proponemos, la cual mantiene una muy buena descripción de este equilibrio hasta alcanzar valores en torno al 85% de la temperatura crítica, prácticamente en todos los sistemas de Kihara y en ambas ramas de equilibrio. En dicha figura se ha representado también la llamada *Ley del Diámetro Rectilíneo*, una relación de origen empírico pero que se cumple con muy buena aproximación en casi todos los equilibrios de fluidos, tanto aquellos de origen teórico como en sustancias reales. Esta ley, en realidad un promedio de densidades que resulta ser directamente proporcional a la temperatura, se formula como

$$\frac{1}{2}(\rho_L^* + \rho_G^*) = \rho_c^* + C(T_c^* - T^*) \quad (3.108)$$

de forma tal que conociendo datos de equilibrio para una de las fases, puede estimarse con mucha certeza el valor de equilibrio correspondiente en la fase complementaria. En la Tabla 3.15, se recogen los valores estimados de las coordenadas críticas, tanto por las predicciones de las ecs. 3.107 como por las de la ecuación de estado que proponemos para el sistema Kihara. Se acompaña además de un conjunto de datos disponibles en la literatura, que validan de forma independiente nuestras predicciones.

De especial interés para muchos estudios experimentales es la determinación de la presión de vapor, es decir la curva de equilibrio correspondiente al gas en una proyección P^* vs T^* . En nuestro caso la presión de vapor queda determinada por la ecuación

$$P_G^* = P_c^* e^{-D(1-T_c^*/T^*)} \quad (3.109)$$

formalmente análoga con la ecuación de Claussius-Clapeyron

$$\ln\left(\frac{P^*}{P_0^*}\right) = -\frac{\Delta H_v}{R}\left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T_0^*}\right) \quad \rightarrow \quad \frac{\Delta H_v}{R} = -T_c^* D \quad (3.110)$$

y con la que cabría la tentación de establecer una analogía completa. Debe recordarse en este sentido la no aplicabilidad de la ec. 3.110 en las cercanías del punto crítico, ya que en esta región, la entalpía de vaporización (ΔH_v) sufre un brusco decrecimiento con la temperatura, hasta llegar a su anulación

en el punto crítico. Aun así, las ecs. 3.109 y 3.110, podrían proporcionar una correcta estimación del valor medio de la entalpía de vaporización a temperaturas razonablemente alejadas de la región crítica. En la Tabla 3.11, se ofrecen los resultados obtenidos mediante ajuste de los datos de simulación al sistema de la ec. 3.107 y con el recurso a la condición dada en la ec. 3.110.

x_s	$\Delta H_v/R \text{ (K}^T\text{)}$
0.0	6.841
0.1	5.909
0.3	5.326
0.5	4.507

Tabla 3.11: Valores medios de la entalpía de vaporización (ΔH_v), estimada en la región no crítica, para diferentes sistemas de Kihara.

La evolución gráfica de la presión de vapor en los diferentes sistemas Kihara, puede verse en la Fig. 3.14, de nuevo con buena correlación frente a la función de ajuste, pese a que la presión crítica es tal vez la coordenada más difícil de estimar en este tipo de equilibrios.

Presentamos finalmente un estudio de la evolución de la temperatura y densidad crítica frente al tamaño de núcleo duro de Kihara, el cual se presenta en la Fig. 3.15. Grosso modo, podríamos decir que la dependencia entre ambas variables es casi lineal, si bien encontramos un mucho mejor comportamiento del ajuste cuando trabajamos con un polinomio de segundo grado. Al menos dentro del intervalo de valores medidos, tanto la temperatura como la densidad crítica, podrían tener muy buena predicción para valores arbitrarios de x_s . Como cabe esperar, la temperatura crítica del sistema disminuye, a medida que lo hace también la contribución atractiva del potencial, de forma que aquellos sistemas que presentan fuertes interacciones atractivas, también mostrarán altos valores de la temperatura crítica. En este sentido, recuérdese la evolución de las curvas del potencial de Kihara presentadas en la Fig. 3.1, donde se aprecia la disminución de la distancia efectiva de alcance del potencial a medida que aumenta el valor de x_s , así como la mayor verticalidad de la rama repulsiva.

Sistema Kihara $x_s = 0.0$						
Datos de simulación MC				eos perturbaciones		
T^*	ρ_{Gas}	ρ_{Liq}	P_{sat}	ρ_{Gas}	ρ_{Liq}	P_{sat}
0.75	0.00333	0.820	0.00243	0.00408	0.81365	0.00296
0.80	0.0062	0.799	0.00472	0.00671	0.79107	0.00512
0.85	0.0088	0.777	0.00702	0.01040	0.76793	0.00827
0.90	0.0142	0.753	0.0116	0.01539	0.74409	0.01264
0.95	0.0193	0.729	0.0163	0.02193	0.71937	0.01847
1.00	0.0276	0.703	0.0236	0.03031	0.69357	0.02598
1.05	0.037	0.673	0.0320	0.04089	0.66641	0.03539
1.10	0.054	0.644	0.046	0.05410	0.63754	0.04691
1.15	0.074	0.5170	0.061	0.07057	0.60642	0.06073
1.20	0.101	0.5599	0.079	0.09116	0.57227	0.07703
1.25	0.124	0.6082	0.095	0.11732	0.53369	0.09598
1.30				0.15188	0.48791	0.11770
1.35				0.20281	0.42698	0.14231

Sistema Kihara $x_s = 0.1$						
Datos de simulación MC				eos perturbaciones		
T^*	ρ_{Gas}	ρ_{Liq}	P_{sat}	ρ_{Gas}	ρ_{Liq}	P_{sat}
0.65	0.0034	0.829	0.00214	0.00346	0.83020	0.00219
0.70	0.0065	0.801	0.00431	0.00629	0.80450	0.00421
0.75	0.0086	0.777	0.00606	0.01055	0.77802	0.00740
0.80	0.0177	0.745	0.0126	0.01661	0.75052	0.01208
0.85	0.0229	0.723	0.0170	0.02491	0.72175	0.01859
0.90	0.0362	0.691	0.0267	0.03599	0.69132	0.02727
0.95	0.048	0.663	0.036	0.05050	0.65876	0.03844
1.00	0.072	0.625	0.052	0.06934	0.62333	0.05242
1.05	0.101	0.571	0.069	0.09388	0.58384	0.06947
1.10				0.12645	0.53810	0.08987
1.15				0.17234	0.48094	0.11384
1.20				0.25541	0.38854	0.14155

Tabla 3.12: Datos de simulación para el equilibrio líquido-vapor, para los Kihara $x_s = 0.0$ y 0.1 , obtenidos en este trabajo mediante simulación de Monte Carlo y comparación con las predicciones de la ecuación perturbativa propuesta, ecs. 3.48 y 3.85.

Sistema Kihara $x_s = 0.3$						
Datos de simulación MC				eos perturbaciones		
T^*	ρ_{Gas}	ρ_{Liq}	P_{sat}^*	ρ_{Gas}	ρ_{Liq}	P_{sat}^*
0.50	0.0023	0.895	0.00112	0.00292	0.88009	0.00143
0.55	0.0046	0.854	0.00244	0.00675	0.84606	0.00355
0.60	0.0100	0.825	0.0056	0.01353	0.81028	0.00752
0.65	0.0217	0.778	0.0123	0.02446	0.77210	0.01411
0.70	0.045	0.723	0.025	0.04113	0.73061	0.02413
0.75	0.0649	0.680	0.036	0.06570	0.68440	0.03842
0.80	0.103	0.609	0.053	0.10158	0.63088	0.05780
0.85				0.15535	0.56431	0.08301
0.90				0.25004	0.46216	0.11473

Sistema Kihara $x_s = 0.5$						
Datos de simulación MC				eos perturbaciones		
T^*	ρ_{Gas}	ρ_{Liq}	P_{sat}^*	ρ_{Gas}	ρ_{Liq}	P_{sat}^*
0.35				0.00079	1.00490	0.00027
0.38				0.00206	0.97865	0.00077
0.41				0.00457	0.95136	0.00182
0.44	0.0057	0.932	0.00239	0.00900	0.92277	0.00378
0.47	0.0136	0.901	0.0058	0.01620	0.89251	0.00707
0.50	0.0222	0.863	0.0097	0.02723	0.86013	0.01218
0.53	0.037	0.815	0.016	0.04346	0.82496	0.01967
0.56	0.065	0.741	0.027	0.06676	0.78602	0.03012
0.59				0.09981	0.74171	0.04417
0.62				0.14676	0.68903	0.06246
0.65				0.21575	0.62076	0.08561

Tabla 3.13: Datos de simulación para el equilibrio líquido-vapor, para los Kihara $x_s = 0.3$ y 0.5 , obtenidos en este trabajo mediante simulación de Monte Carlo y comparación con las predicciones de la ecuación perturbativa propuesta, ecs. 3.48 y 3.85.

Sistema Kihara $x_s = 0.0$ (Lennard-Jones)								
Simulación MC				Ref ^a Lotfi et al			Ref ^a Janecek	
T^*	ρ_{Gas}^*	ρ_{Liq}^*	P_{sat}^*	ρ_{Gas}^*	ρ_{Liq}^*	P_{sat}^*	ρ_{Gas}^*	ρ_{Liq}^*
0.70				0.0019310	0.8426618	0.001316	0.0021	0.842
0.75	0.00333	0.820	0.00243	0.0036310	0.8215838	0.002647		
0.80	0.0062	0.799	0.00472	0.0061712	0.7992939	0.004709	0.0058	0.799
0.85	0.0088	0.777	0.00702	0.0097022	0.7762325	0.0076913		
0.90	0.0142	0.753	0.0116	0.0142616	0.7522113	0.0116812	0.0149	0.755
0.95	0.0193	0.729	0.0163	0.0208151	0.7279827	0.0174137		
1.00	0.0276	0.703	0.0236	0.0296432	0.7008138	0.0250522	0.0296	0.703
1.05	0.037	0.673	0.0320	0.0397465	0.6729246	0.0338443		
1.10	0.054	0.644	0.046	0.053314	0.640112	0.0451183	0.054	0.642
1.15	0.074	0.5170	0.061	0.0726779	0.6054766	0.0597441		
1.20	0.101	0.5599	0.079	0.098716	0.566122	0.0771866	0.109	0.566
1.25	0.124	0.6082	0.095	0.133967	0.512526	0.097311	0.141	0.519
1.30				0.19511	0.42815	0.120423		

Tabla 3.14: Datos de simulación para el equilibrio líquido-vapor del sistema Lennard-Jones, obtenidos en este trabajo y en otras dos referencias bibliográficas [Lotfi et al., 1992; Janecek, 2006]

x_s	simulaciones propias			eos perturbativa		
	T_c	ρ_c	P_c	T_c	ρ_c	P_c
0.0	1.311	0.312	0.123	1.389	0.311	0.164
0.1	1.132	0.321	0.101	1.211	0.321	0.148
0.3	0.857	0.340	0.087	0.918	0.355	0.128
0.5	0.612	0.377	0.051	0.685	0.423	0.120

Tabla 3.15: Coordenadas críticas obtenidas por extrapolación de los datos de simulación con el sistema de ecuaciones de la ec. 3.107 y los valores estimados (fuera de su ámbito natural) por la ecuación perturbativa, ecs. 3.48 y 3.85. A modo comparativo se ofrecen algunos valores bibliográficos representativos para el sistema Lennard-Jones:

[Johnson et al, 1993]:	$T_c^* = 1.313$	$\rho_c^* = 0.310$	$P_c^* = 0.13$
[Lotfi et al, 1992]:	$T_c^* = 1.310$	$\rho_c^* = 0.314$	$P_c^* = 0.126$
[Adachi et al (1988)]:	$T_c^* = 1.273$	$\rho_c^* = 0.284$	$P_c^* = 0.119$
[Nicholas et al (1979)]:	$T_c = 1.35$	$\rho_c = 0.35$	$P_c = 0.142$

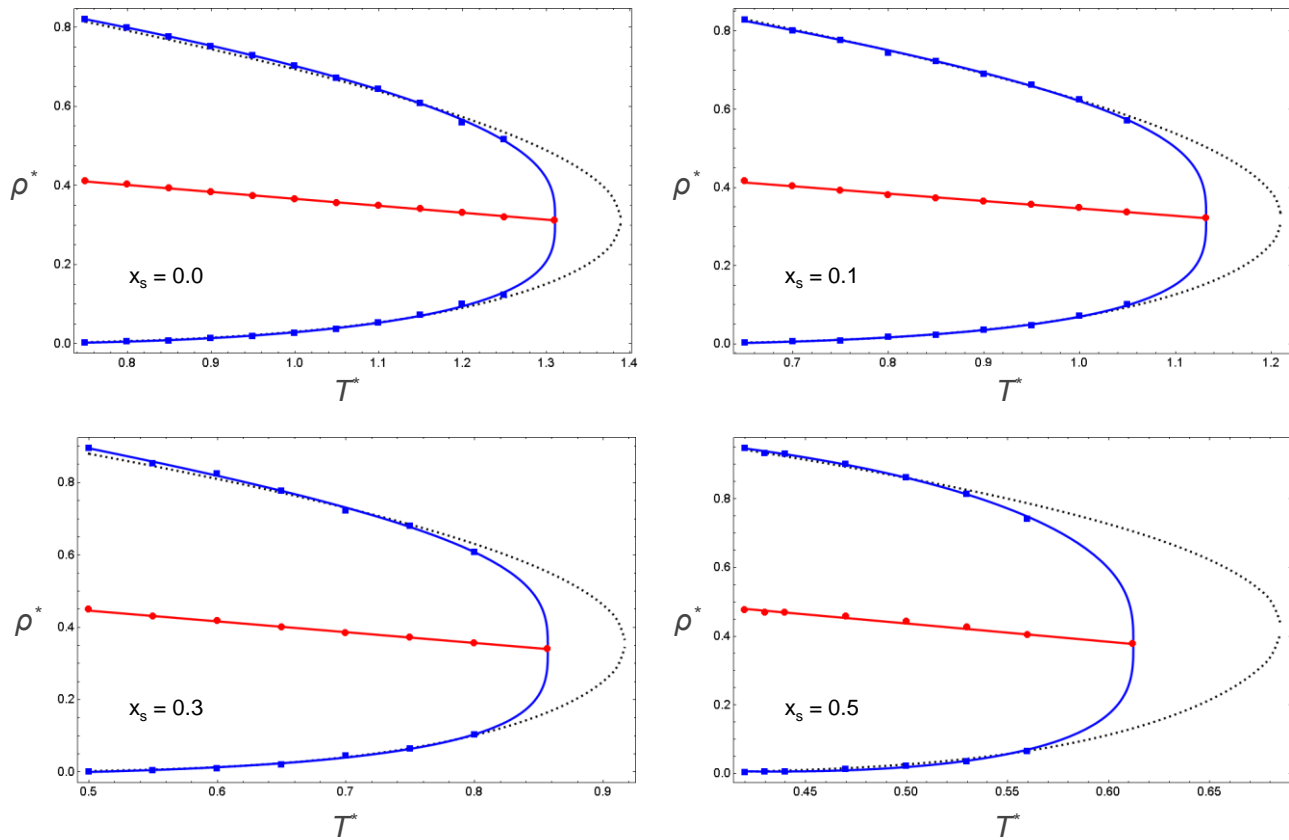


Figura 3.13: Curvas de coexistencia líquido-vapor (binodales) obtenidas por simulación de Monte Carlo para varios sistemas de Kihara (■), incluyendo la combinación de *diámetro rectilíneo* (ec. 3.108) denotada con (●). Estos datos, se acompañan también de las respectivas correlaciones empíricas (las dos primeras expresiones en la ec. 3.107) en forma de líneas continuas de igual color. Por último también se ha representado la predicción teórica de la ecuación perturbativa (ecs. 3.48 y 3.85) en forma de línea discontinua.

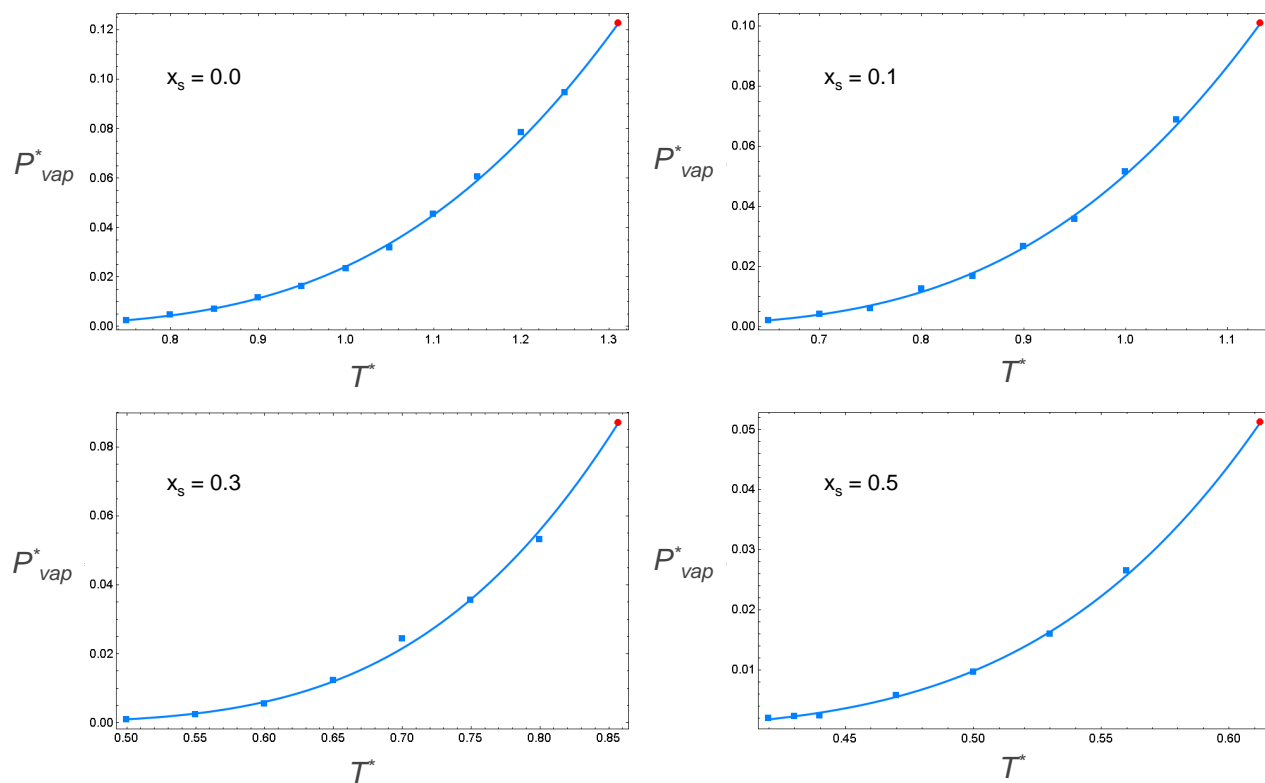


Figura 3.14: Presión de vapor reducida (P_{vap}^*), obtenida por simulación de Monte Carlo para varios sistemas de Kihara (■), acompañada de su correlación empírica (ec. 3.109). El extremo de cada línea (●), corresponde al punto crítico estimado.

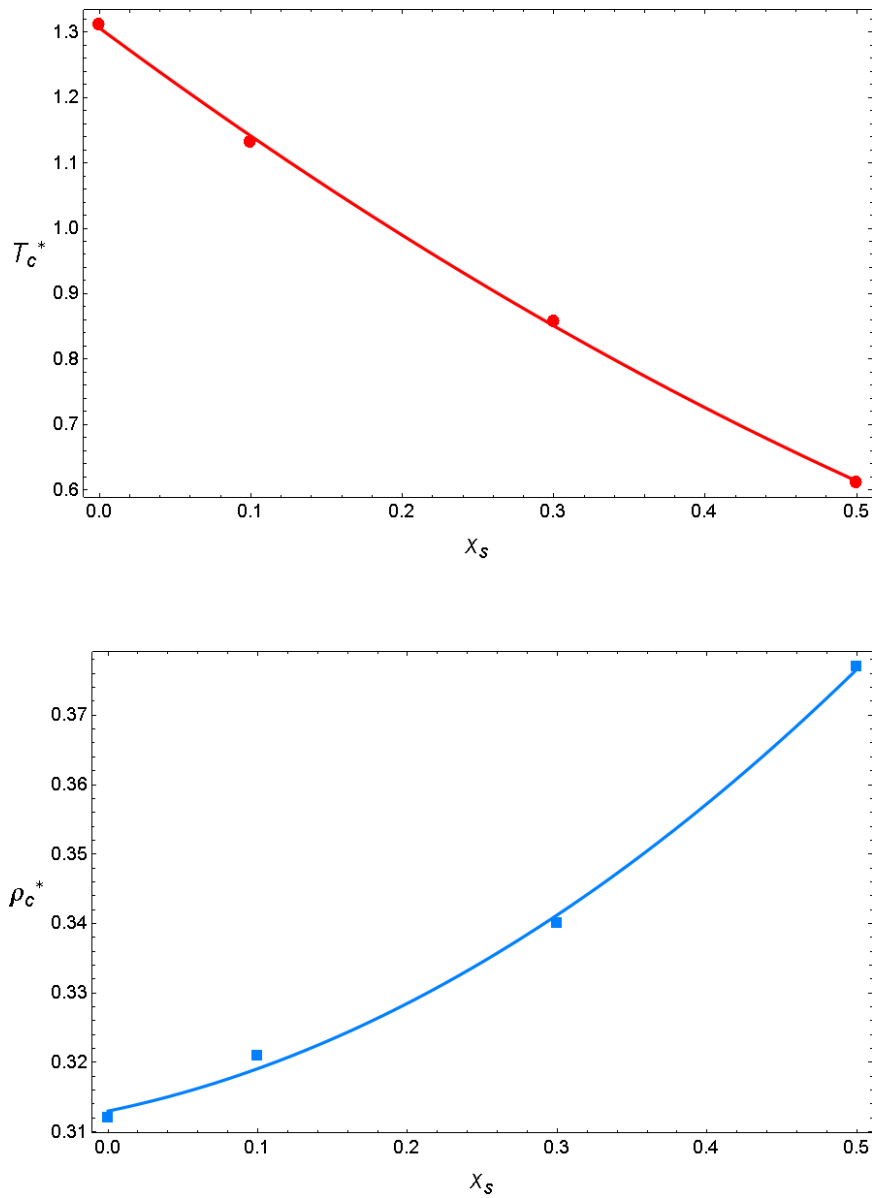


Figura 3.15: Correlación empírica mediante un polinomio de 2º grado, para los valores de la temperatura y densidad reducidas críticas de varios sistemas Kihara, en función del diámetro de su núcleo interno repulsivo x_s .

$$T_c^* = 1.30614 - 1.71653 x_s + 0.663819 x_s^2$$

$$\rho_c^* = 0.313005 + 0.0445729 x_s + 0.165327 x_s^2$$

3.4.5 Estudio del Kihara con altos valores del núcleo interno repulsivo

El análisis de las isothermas de energía interna para el Kihara con $x_s = 0.5$ (ver Fig. 3.6), muestra un cambio cualitativo en el hábito de las isothermas baja temperatura, con respecto a otros sistemas de Kihara con menor diámetro de núcleo duro. Paralelamente a este cambio de hábito en los datos experimentales, se observa también la pérdida casi completa de la capacidad predictiva de la ecuación de estado para la energía, que en otras condiciones se ha mostrado magnífica. Más aún, puede resultar paradójico pensar que este mal comportamiento aparece precisamente al trabajar con potenciales fuertemente repulsivos y con tan solo una pequeña perturbación atractiva residual (el caso el Kihara $x_s = 0.5$), cuando en principio, es de esperar de una ecuación de estado perturbativa, que en estas condiciones debiera mejorar su rendimiento. Por otra parte, la predicción de la presión, sigue siendo razonablemente buena también en este último caso, y solo es la energía interna, más sensible a la estructura del sistema, la que parece presentar un peor comportamiento.

Esta situación nos hace sospechar sobre la presencia de alguna circunstancia anómala, bien en el proceso de simulación, o en el comportamiento del sistema. Una primera posibilidad es que en estas condiciones de baja temperatura, el sistema haya alcanzado la fase sólida, pero los datos de coexistencia líquido - vapor (ver Fig. 3.13) parecen seguir un hábito coherente a estas temperaturas. Por tanto, la explicación más plausible, pasa por asumir que el comportamiento intrínseco del sistema con potencial de Kihara $x_s = 0.5$, podría alejarse significativamente de un fluido monoatómico típico, caso para el que se ha diseñado originalmente nuestra ecuación de estado. Este tipo de comportamientos [Díez, Largo y Solana, 2007] ya han sido reseñados también en otros tipos de potenciales, como el de Sutherland generalizado

$$u(r) = \begin{cases} r < \sigma & \rightarrow \infty \\ r \geq \sigma & \rightarrow -\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{-m} \end{cases} \quad (3.111)$$

para los que existe un parámetro modificable que permite ajustar el alcance del potencial. Resulta sencillo comprobar que para valores altos del exponente m , el potencial de Sutherland se comporta de manera muy próxima al potencial de Kihara, también con altos valores del parámetro x_s .

La interpretación de este comportamiento anómalo, puede estar relacionada con el peculiar comportamiento de potenciales, con un estrecho y profundo pozo de interacción atractiva, que cambia abruptamente a una interacción atractiva de muy corto alcance. Para este tipo de potenciales, conocidos también como de “*todo o nada*”, resulta ya conocida su acusada tendencia a la formación de racimos (*clusters*) en los que las partículas tienden a situarse enlazadas unas a otras a la distancia de mínima interacción, bien en dímeros o agrupaciones de orden superior como cadenas o nódulos más o menos esféricos. Incluso con la formación de una importante proporción de dímeros, la *eos* de Tang y Lu, basada en la utilización de un sistema de referencia esférico, podría tener serias dificultades para describir este estado [ten Wolde y Frenkel, 1997; Lomba y Almarza, 1994; Hasegawa y Ohno, 1997; Heyes y Woodcoc, 1986]. En el caso de formarse agrupaciones de mayor

orden como racimos o cadenas, el sistema colapsa en una suerte de estado gel (más o menos intermedio entre un estado líquido y sólido), aun más difícil de predecir con las ecuaciones de estado al uso. En esta región, donde el alcance de las interacciones atractivas es muy pequeño, pero al mismo tiempo muy intensa, hay un gran efecto de agregación y la teoría clásica puede fracasar. La agregación es una perturbación demasiado grande sobre el sistema de referencia de esferas duras, que da lugar a una distribución relativamente uniforme de las moléculas, y además, no es posible una descripción completa del sistema, sin dar cuenta de las fases sólidas, que muy frecuentemente son mas estable que las fases fluidas [Mederos y Navascués, 1994; Rascón, Navascués y Mederos, 1995]

En el caso del potencial de Sutherland, puede comprobarse como la estructura del sistema, a través de la función de distribución radial, puede determinarse correctamente mediante un desarrollo perturbativo *MSA* sobre $g(r) = g_0(r) + g_1(r)$. Esto resulta ser cierto, al menos para valores bajos del exponente ($m = 6, 12$), pero aumenta el error al predecir la altura del valor de contacto (primer pico en la función de distribución radial) para valores elevados del exponente ($m = 18, 36$) [Díez, Largo y Solana, 2007]. Esta discrepancia es identificada con la presencia de una proporción anómala de partículas de posiciones próximas a la distancia del mínimo de potencial, casi idéntica a la distancia de contacto.

Nótese que para valores altos del parámetro de x_s , el potencial de Kihara se comporta muy cercanamente al potencial de Sutherland, también con altos valores del exponente m . Para intentar confirmar la presencia de *clusters*, se han realizado nuevas simulaciones aisladas sobre los sistemas de Kihara con $x_s = 0.5$ y 0.7 , a lo largo de algunas isotermas de baja temperatura. A partir de ellas hemos obtenido algunas imágenes gráficas de la celda de simulación y hemos calculado la función de distribución radial $g(r)$ de ciertos casos. Una muestra de este comportamiento puede verse en la siguiente Fig. 3.17, donde se presentan a modo de ejemplo, varias instantáneas de la celda de simulación. En ellas se observan la abundante presencia de clusters con un alto número de átomos. Nótese la aparición de los mismos, no solo a baja temperatura (1° ejemplo), sino incluso a temperaturas netamente supercríticas (2° y 3° ejemplo). En la Fig. 3.18 se muestran dos instantáneas de la celda de simulación para situaciones de muy baja densidad. Incluso en estas condiciones, puede observarse claramente la formación de grandes clusters para el caso $x_s = 0.7$, mientras que en $x_s = 0.5$ la distribución de partículas es prácticamente uniforme.

Más allá de una argumentación formalmente descriptiva de la evolución del sistema simulado, una más rigurosa justificación de este comportamiento, podría deducirse del estudio de la función de distribución radial (*RDF*). En efecto, si la abundancia de *clusters* es alta, una gran cantidad de moléculas se situarán a distancias próximas a las del mínimo de potencial y el primer máximo de la curva de la *RDF*, será anormalmente alto. Aun así, tal comparación solo podrá ser rigurosa si se dispone de las predicciones teóricas de $g(r)$ con el modelo perturbativo *MSA*, aspecto que no se abordó directamente en nuestro estudio. Recuérdese que el cálculo de la ecuación de estado, solo requiere expresiones analíticas para la transformada de Laplace de $g(r)$ y que, en cualquier caso, el cálculo de $g(r)$ no es un problema trivial, ni siquiera en el marco del modelo *MSA* [Tang y Lu, 1993; Tang y Lu, 1997a; Tang y Lu, 1997b; Tang, 2003]. Puede ser en cualquier caso ilustrativo la comparación de la *RDF* realizada en idénticas condiciones de temperatura y densidad reducidas para los sistemas de Kihara con $x_s = 0.5$ y $x_s = 0.7$, tal como se muestra en la Fig 3.19. Puede observarse con claridad cómo, fijadas unas condiciones, las curvas de $g(r)$ para los dos Kiharas, son prácticamente

superponibles, salvo en la posición del máximo principal, y cómo este se incrementa a medida que lo hace el diámetro del núcleo de Kihara, en correspondencia con la mayor tendencia a la formación de agregados moleculares.

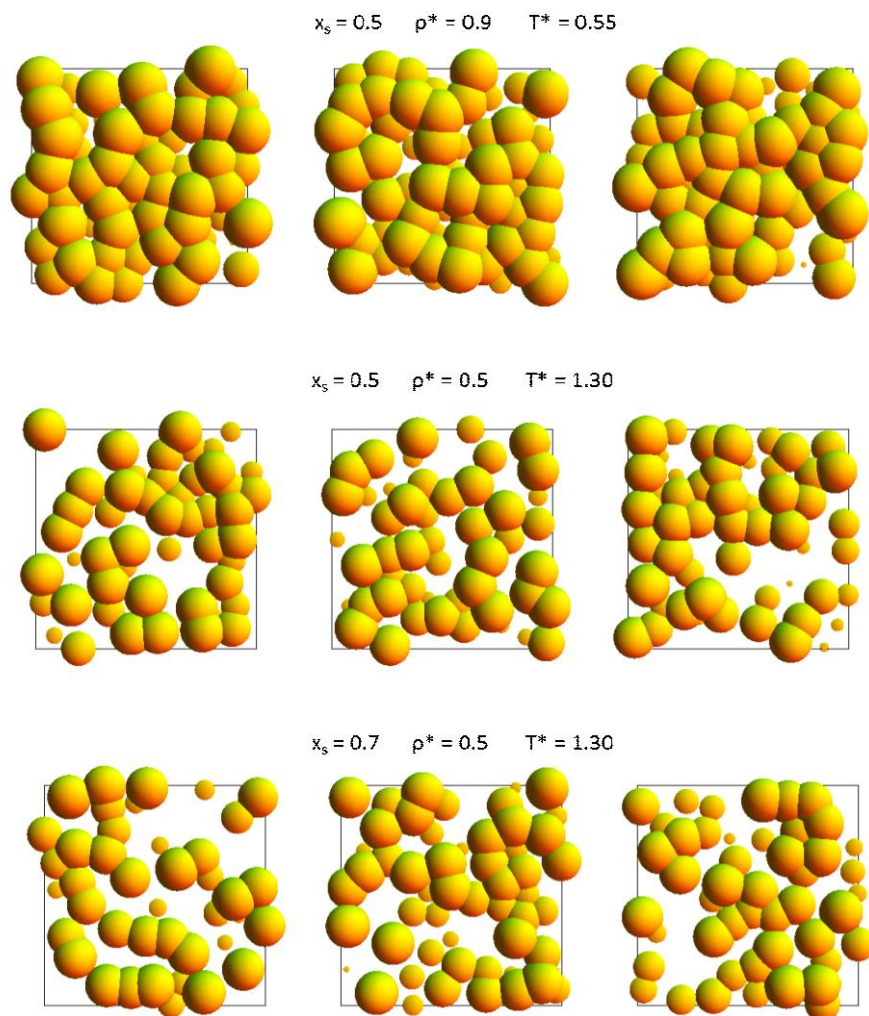
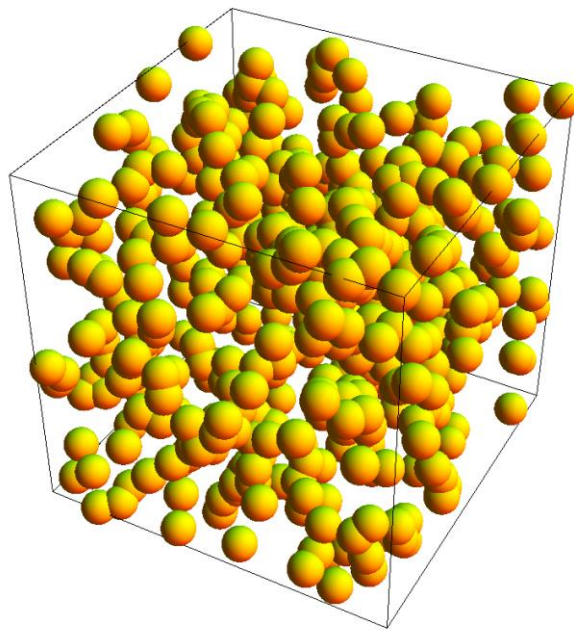
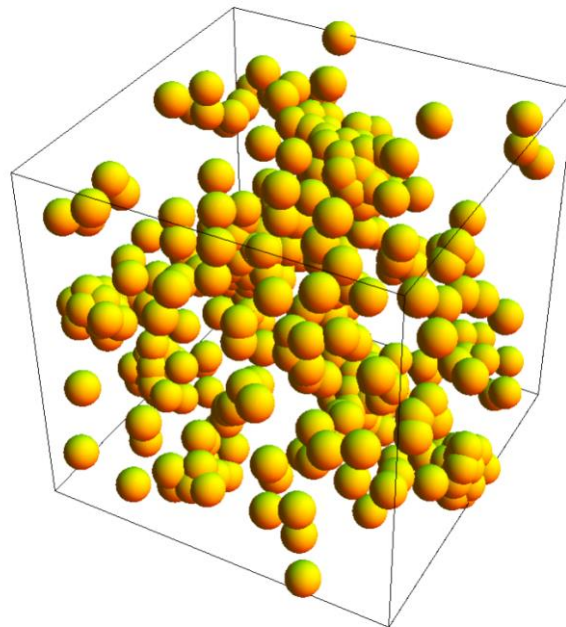


Figura 3.17: Instantáneas de varias configuraciones de equilibrio para la celda de simulación de diferentes sistemas de Kihara. Los elementos representados corresponden a cortes perpendiculares de la celda cúbica con espesores de σ (diámetro de las esferas). En todas ellas puede observarse la presencia de asociaciones entre átomos, en estructura de racimos y de cadenas (*clusters*).



$$x_s = 0.5 \quad \rho^* = 0.05 \quad T^* = 0.55$$



$$x_s = 0.7 \quad \rho^* = 0.05 \quad T^* = 0.35$$

Figura 3.18: Instantáneas de la celda de simulación de dos sistemas de Kihara, ambos en condiciones subcríticas, pero en fase única. En ambas celdas, de idéntico tamaño, se han dispuesto un total de 500 partículas, observándose un mayor grado de agrupamiento de las mismas (formación de *clusters*) en el caso con $x_s = 0.7$.

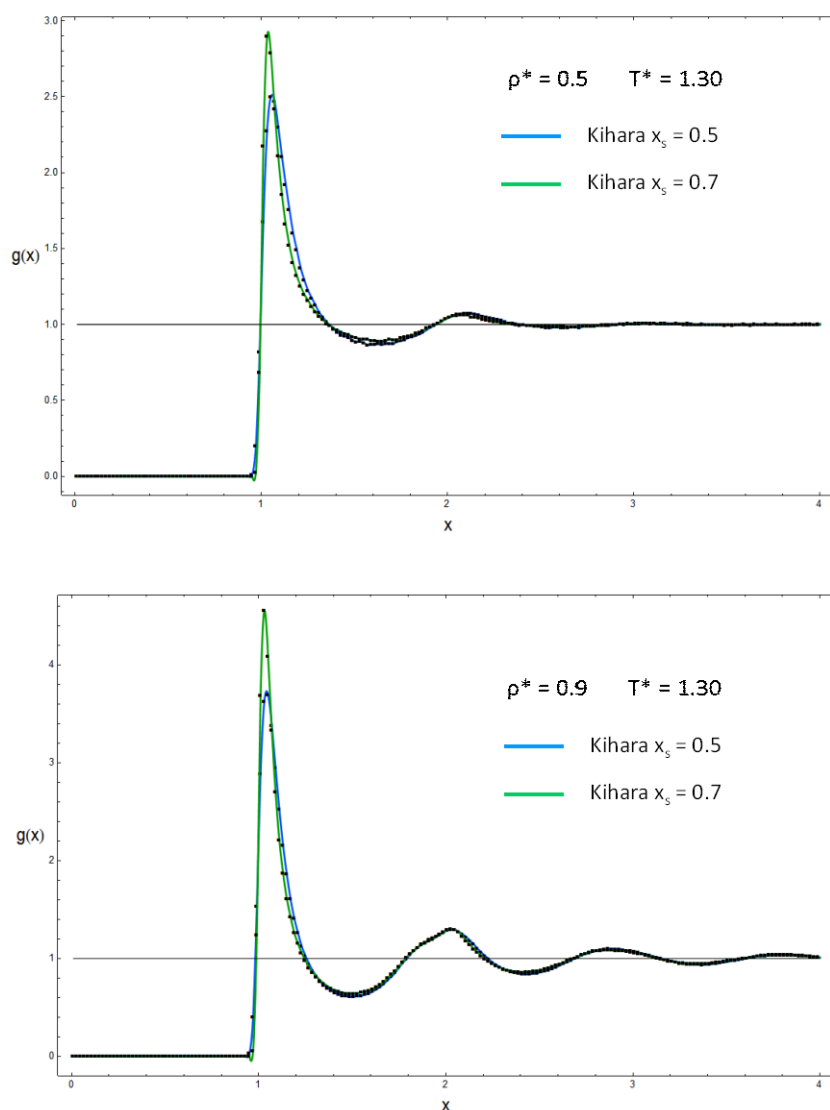


Figura 3.19: Función de distribución radial obtenida por simulación de Monte Carlo para diferentes sistemas de Kihara. En todos los casos se realizó un muestreo con 500 partículas a lo largo de 10^5 ciclos de producción. Los puntos corresponden a los datos de simulación y las líneas sólidas a la correlación de los mismos.

3.5 Resumen y conclusiones del Capítulo 3

En este capítulo hemos presentado un estudio teórico formal para describir el comportamiento termodinámico de sistemas de partículas que interaccionan con potencial de Kihara esférico, recurriendo exclusivamente a herramientas propias de la Termodinámica Estadística, sin el concurso de drásticas aproximaciones conceptuales o de cálculo matemático. Para ello hemos abordado las cuestiones que se citan a continuación:

- Desarrollo de una ecuación de estado para el modelo de Kihara, de naturaleza perturbativa, analítica y sin aproximaciones conceptuales, dentro del formalismo de perturbaciones *MSA*, establecido por Y. Tang y colaboradores para el fluido de Lennard-Jones. En la medida en la que el modelo Kihara se recupera para core nulo ($x_s = 0$), se trata en definitiva de una generalización de este enfoque teórico para potenciales en los que el balance de las interacciones *repulsivas / atractivas* es modulable.
- Análisis de las ventajas ofrecidas por este procedimiento frente a otras formulaciones clásicas de las teorías de perturbaciones.
- Generalización del tratamiento perturbativo *MSA* para sistemas que interaccionan con potenciales que incluyen algún parámetro específico que no es acoplable dentro de las variables de estado reducidas del sistema. A partir de aquí, se ha podido describir una ecuación de estado para el sistema Kihara que depende explícitamente del diámetro de núcleo duro interno (x_s) y de una ecuación de estado para sistemas con potencial de Mie, que depende explícitamente del exponente repulsivo (n).
- Análisis del comportamiento predictivo de la ecuación de Kihara sobre los datos experimentales de simulación en un amplio rango de condiciones termodinámicas y para diferentes valores del parámetro x_s , que corresponden en definitiva a balances de interacción atractiva/repulsiva bien diferenciados. Se ha confirmado su excelente comportamiento tanto en las regiones de fase única sub y supercríticas, como en la mayor parte de la curva de coexistencia líquido-vapor.
- Establecimiento de los límites de aplicación práctica de la ecuación de estado para Kihara en regiones muy próximas al punto crítico y en isothermas de baja temperatura para potenciales con valores extremos del diámetro de núcleo interno ($x_s \geq 0.5$).
- Análisis teórico y de simulación sobre la naturaleza plausible de las desviaciones observadas para potenciales de Kihara con alcance atractivo muy limitado y la detección de *clusters* de partículas generado por dichos potenciales.
- Estimación robusta de las coordenadas críticas del sistema Kihara a partir de los datos de simulación, mediante un procedimiento de extrapolación coherente y su posterior comparación con las predicciones teóricas de la ecuación de estado.

Capítulo 4

ECUACIONES DE ESTADO PARA FLUIDOS REALES SIMPLES

“La mitad de la belleza otorgada al mundo, estaba depositada en *Eos*, la aurora; la otra mitad se repartía entre el resto de los mortales.”

Jesús Sánchez Adalid - *Los milagros del vino*, 2010

4.1 Introducción al problema de las ecuaciones de estado para fluidos reales

En los capítulos precedentes hemos desarrollado una ecuación de estado, analítica y de formulación matemática razonablemente simple, para describir la termodinámica de un fluido teórico con potencial de Kihara esférico. El extenso análisis efectuado, pone también de manifiesto el magnífico acuerdo que esta ecuación de estado ofrece con los datos de simulación de dicho fluido. Cabe ahora llevar este análisis a una etapa posterior, aplicando la ecuación de estado a sistemas más generales y mucho más complejos, como es el estudio de la termodinámica de fluidos reales. Para este tipo de fluidos, al menos los integrados por moléculas simples y simétricas, podríamos esperar encontrar una descripción de carácter “*efectivo*”, es decir basada en que el comportamiento de la interacción intermolecular, es en promedio simétrica. Ello se traducirá en la necesidad de efectuar una optimización del valor de los parámetros característicos del potencial, en nuestro caso ε , σ , x_s para poder reproducir con el mayor grado de fidelidad posible, los datos experimentales.

Resulta también de interés poder realizar un estudio comparativo con algunas otras ecuaciones de estado analíticas para sustancias reales, a fin de establecer posibles líneas de mejora consolidadas en el desarrollo de nuevas ecuaciones de estado. Complementariamente, es también posible realizar una valoración algo más subjetiva acerca de la conveniencia práctica de trabajar con *eos* más complejas, en busca de mejoras significativas en la calidad de sus predicciones frente a la inmediatez de cálculo ofrecida por otras más simples.

En la literatura especializada hay disponible una muy extensa colección de ecuaciones de estado que abordan el problema desde muy distintos puntos de vista. Entre todas ellas, hemos seleccionado algunos ejemplos que consideramos representativos de las principales líneas de desarrollo con suficiente respaldo teórico y que gozan, o al menos lo han hecho en momentos precedentes, de una amplia aceptación, tanto en el ámbito teórico como en el de la ingeniería industrial.

Como a continuación comentaremos, todas ellas han sido especialmente diseñadas para reproducir o predecir datos termodinámicos, especialmente coordenadas *PVT* y de coexistencia líquido-vapor, de sustancias reales más o menos simples. En general, prácticamente todas las disponibles, y con un grado de validez contrastado, están construidas de manera semiempírica, a partir de simplificaciones radicales sobre desarrollos teóricos, casi siempre basados en esquemas de perturbaciones, que son posteriormente modificadas para añadir términos correctores de comportamiento, que permitan un adecuado enlace entre el modelo teórico simple y el comportamiento real de las moléculas. Sin entrar de momento en un excesivo grado de detalle, todas ellas tratan de verificar la totalidad, o al menos algunas, de las siguientes premisas:

- Las contribuciones del potencial, en sus ramas atractiva y repulsiva, deben estar desacopladas, permitiendo que el tamaño molecular y el alcance de la interacción, sean independientes.

- Las complejas interacciones de una molécula no esférica, son esfericalizadas, lo que incluye algún tipo de dependencia efectiva de los parámetros del potencial (intensidad de interacción ε , y tamaño molecular aparente σ) con la temperatura, e incluso con la densidad.
- La esfericalización efectiva de las interacciones, suele requerir de algún tipo de parámetro adicional, relacionado con la geometría original de la molécula, que en general con una cierta pérdida de consistencia teórica, devuelva parte de la información molecular que ha sido eliminada en el proceso de promediado. Estos son genéricamente los llamados parámetros de forma, del que quizás su mejor representante sea el parámetro α de Boublik para cuerpos convexos.
- La termodinámica de grandes moléculas complejas, susceptibles de presentar cambios conformacionales, es descrita introduciendo un parámetro efectivo complementario, relacionado con el balance de grados de libertad adicionales que presentan estas moléculas, con respecto al fluido constituido por sus monómeros o componentes básicos aislados. Esta premisa puede ser llevada al caso límite, de forma tal que incluso en pequeñas moléculas con estructura rígida, cabe pensar en la introducción de este término corrector (llamado c en las teorías de cadena perturbada o m en el modelo de teoría de perturbaciones termodinámicas), como si estuvieran constituidas por la agrupación de subpartes simples.

La comparación entre ecuaciones de estado, no es en sí mismo un proceso sencillo. Resulta bien conocida la inconsistencia que presentan las ecuaciones de estado al uso, para reproducir distintos aspectos de la termodinámica de fluidos reales. Si bien es posible que, para una determinada sustancia, una cierta región del diagrama pueda ser bien descrita, ello no garantiza que con ese mismo conjunto de parámetros optimizados, puedan reproducirse otras propiedades termodinámicas [Palanco, Rubio, Díaz Peña, 1987; Rubio *et al.*, 1991]. Más aún, ni siquiera está garantizado que los resultados obtenidos para una determinada propiedad, incluso la más básica como la presión, obtenidos en una región concreta de condiciones, digamos por ejemplo en la región del líquido denso, puedan ser posteriormente extendidos con éxito a la región del gas diluido. Con frecuencia, se producen así situaciones paradójicas en las que una misma ecuación de estado pueda reproducir razonablemente bien la región del gas en la curva binodal, pero fracase en la predicción de la región del líquido y viceversa.

Las pruebas de valoración para ecuaciones de estado, deben ser por tanto realizadas en condiciones muy amplias de las variables PVT , incluyendo si fuera posible, el cálculo de magnitudes termodinámicas derivadas, tales como energía interna y compresibilidad isoterma, si bien estas últimas propiedades no siempre están disponibles de manera amplia y generalizada para muchas sustancias reales.

Este tipo de estudios, debe ser extendido igualmente a una suficientemente amplia variedad de tipos moleculares, incluyendo moléculas de diferente tamaño, forma y naturaleza química de los átomos implicados. Para mantener la coherencia, al menos para el tipo de ecuaciones de estado que a nosotros nos atañe, el estudio podría estar restringido a moléculas estrictamente apolares, ya que si bien a

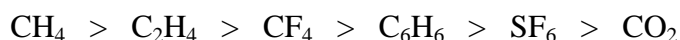
menudo los efectos de polaridad pueden ser parcialmente absorbidos en el proceso de optimización por ajuste de los parámetros de la ecuación de estado, debemos reconocer que estos aspectos podrían escapar al alcance inicial de las mismas.

Aun así, un último problema práctico puede surgir cuando se manejan propiedades físicas cuyo rango de variación abarca varios órdenes de magnitud, como es el caso de la presión en los diagramas de fase para muchas sustancias de interés, que habitualmente oscila entre 10^{-2} y 10^3 bar ($1 \text{ MPa} < > 10 \text{ bar} < > 9.87 \text{ atm}$). En estas condiciones, no resulta sencillo discriminar la influencia de las desviaciones que se presentan entre valores experimentales y valores que se predicen con la ecuación de estado. Es necesario por tanto diseñar algún tipo de estrategia válida para obtener información coherente de las medidas realizadas.

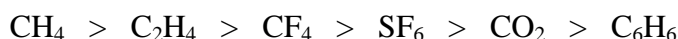
A continuación, en los siguientes epígrafes, tratamos de dar una respuesta satisfactoria a estas cuestiones, y en cualquier caso se realizará un análisis de las conclusiones que se desprenden de nuestro estudio. Vaya por delante que la ecuación de estado que hemos desarrollado para el sistema de Kihara, aun siendo un potencial estrictamente teórico, constituye un avance significativo en la descripción de la termodinámica de sustancias reales simples. Más aún, nuestra ecuación de estado admite una implementación directa dentro del formalismo de la llamada *Teoría de Perturbaciones Termodinámica (TPT)*, lo cual abre una poderosa vía de trabajo para la descripción de la termodinámica de fluidos con estructura molecular más compleja.

4.2 Conjuntos de datos experimentales para realizar análisis comparativos

Para realizar el estudio comparativo de ecuaciones de estado, se han seleccionados extensos conjuntos de datos experimentales *PVT* de 6 sustancias simples: CH_4 , CF_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_6H_6 , SF_6 . Todas ellas tienen como denominador común el hecho de ser moléculas apolares y con geometría altamente regular, pero también suficientemente alejadas de la esfericidad. Con ellas se cubren un amplio intervalo de posibilidades en cuanto a coordenadas críticas, tamaño molecular, naturaleza de los sustituyentes en torno al átomo central y geometrías (tetraédricas, lineales, hexagonales y octaédricas). En la Tabla 4.1 se muestran los valores de las coordenadas críticas y del factor acéntrico de Pitzer (ω), de estas sustancias. Este factor, aun tratándose de un parámetro estrictamente empírico, comúnmente se acepta como un estimador razonablemente bueno de la complejidad estructural de una molécula. De esta forma, a medida que aumenta el valor de ω , cabe esperar que la molécula se aleje más de la esfericidad, o al menos, que manifieste en mayor medida su carácter anisotrópico. Desde el punto de vista del factor acéntrico, cabe esperar que la anisotropía de nuestras moléculas de prueba, evolucione según la secuencia:



Otro estimador empírico de la no esfericidad puede ser el factor θ de la ecuación BACK, el cual está relacionado con la variación de la intensidad de interacción aparente de una molécula en función de la temperatura. Resulta bien conocido que a medida que aumenta la anisotropía geométrica de una molécula, aumenta también esta influencia de la temperatura. En la Tabla 4.1 también se muestran los valores y definición del factor θ , el cual ofrece una secuencia de no esfericidad ligeramente distinta a la basada en ω



Las 6 moléculas consideradas son todas ellas de estructura rígida, entendiendo por tal, que no están sujetas a cambios conformacionales. Se espera por tanto un comportamiento simple de cara a los llamados *grados de libertad moleculares* que son esencialmente de translación y de rotación, sin la influencia de cambios rotacionales entre segmentos moleculares internos y de sus respectivas barreras energéticas.

En la Fig. 4.1 se han representado modelizaciones a escala de las cinco moléculas de prueba. En ella, los átomos de cada molécula, se han representado con valores de los diámetros atómicos que previamente han sido optimizados para reproducir fluidos reales mediante simulación [Allen y Tildesley, 1987] utilizando modelos de interacción multipunto de tipo Lennard-Jones. Las figuras, representan por tanto la superficie equipotencial o contorno molecular de interacción nula, por debajo de la cual comienzan a crecer fuertemente las interacciones repulsivas.

Pese al carácter apolar de las moléculas elegidas, no están carentes de momentos multipolares de mayor orden, tal como se indica en la Tabla 4.2. Este tipo de interacciones coulombianas para las que el potencial intermolecular que hemos contemplado, no está específicamente diseñado, pueden suponer un fuerte desafío para las ecuaciones de estado con potencial esférico, el cual mediante ajuste de sus parámetros, debe absorber este efecto. Aun así, de nuevo confiamos en que el potencial de Kihara que hemos utilizado, también se comporte ventajosamente en este sentido. Como ya se indicó en el Capítulo 1, el desarrollo en serie del potencial de Kihara esférico, exhibe de forma natural un comportamiento muy semejante al promedio esférico de una serie multipolar. Aun así, no sería descartable que en un segundo nivel de desarrollo, el comportamiento predictivo de nuestra ecuación de estado, pudiera mejorar mediante la introducción explícita de términos correctivos para momentos multipolares de alto orden, algo que ya ha demostrado su eficacia en otras ecuaciones de estado perturbativas [Gubbins y Twu, 1978a, 1978b; Stoll, Vrabec y Hasse, 2003; Janecek y Boublik, 2003; Stell et al., 1972, 1974]

Se ha buscado también expresamente la posibilidad de disponer de conjuntos de datos uniformemente distribuidos en amplias regiones del diagrama del fluido, tanto en condiciones de fase única a baja y alta densidad, como en la coexistencia líquido-vapor, que ha sido cubierta desde casi el punto crítico a las cercanías de la línea triple. En líneas generales, también se ha intentado mantener todos los conjuntos de datos *PVT* en un rango similar de temperatura y densidad, a excepción tal vez del C_6H_6 , sustancia por su particular estructura molecular, alcanza valores muy altos de presión (isobaras de pendiente muy pronunciada) en condiciones de densidad y temperatura semejantes a las del resto. En la Tablas 4.3 y 4.4, puede encontrarse una más detallada descripción de los intervalos cubiertos para

cada sustancia. En la literatura, también están disponibles otros conjuntos de datos *PVT* a muy altas presiones, próximos al equilibrio líquido-sólido [Baonza *et al.*, 1995, 1996; Taravillo *et al.*, 1996, 2002], que no hemos considerado aquí ante la sospecha fundada de que podrían requerirse otro tipo de ecuaciones de estado para su adecuada descripción [Vega y MacDowell, 2001; Kumar y Khanna, 2004]

Las ventajas de utilizar un mismo marco de referencia de datos experimentales, son muy importantes, pues como más adelante señalaremos, no siempre es sencillo determinar hasta que punto una *eos* es significativamente mejor que otra. Baste indicar que un parámetro frecuentemente utilizado en la bibliografía para caracterizar el comportamiento predictivo de una *eos*, es la *media de las desviaciones relativas (MDR)*, magnitud que en el caso que nos ocupa, presenta una dependencia muy fuerte del conjunto de datos *PVT* utilizados para su cálculo. De hecho, una misma *eos* aplicada en diversos subconjuntos de datos de una misma sustancia, habitualmente ofrece notables diferencias en los valores obtenidos para la *MDR*. Esta situación desemboca inevitablemente en la confusa proliferación de estudios comparativos que por decenas pueden encontrarse en la bibliografía. Los resultados no son en absoluto concordantes, hasta el punto de que ciertas *eos* que provienen de drásticas simplificaciones teóricas y matemáticas, pueden llegar a presentarse como ventajosas frente a otras más complejas y rigurosas. Es simplemente una ventaja aparente, derivada del especial grado de adaptabilidad alcanzado para las sustancias y rangos para las que expresamente se ha desarrollado. Llevando esta situación al límite esperpéntico, casi estamos tentados de afirmar que cualquier *eos* puede ser considerada como “mejor” que otra, atendiendo solamente a su menor *MDR*, en función del conjunto de datos experimentales elegidos para la comparación.

Nos proponemos en este estudio solventar el sesgo que introducen ciertas comparaciones y obtener conclusiones de carácter más general sobre el alcance de aplicación de cada una de las *eos* estudiadas, las cuales por otra parte, son suficientemente representativas de las disponibles en la actualidad, siempre manteniéndonos en el ámbito de los desarrollos con cierto fundamento teórico. Para ello, destacamos el hecho de que cada una de las *eos* ha sido probada frente a las mismas sustancias, de amplio espectro de características, en los mismos rangos de condiciones *PVT*, que deliberadamente cubren regiones amplias del diagrama de fases, desde las proximidades a la coexistencia líquido-vapor hasta el líquido de alta densidad. Es por tanto un test suficientemente exigente para cualquier *eos*, y como veremos más adelante, claramente discriminatorio.

4.3 Estimadores del comportamiento predictivo de las *eos*

Como se ha señalado con anterioridad, no resulta fácil elegir una propiedad matemática óptima para evaluar el mejor comportamiento de una *eos* en comparación directa con otras. Es en cualquier caso, un problema común al análisis estadístico de conjuntos de datos que presentan una gran variabilidad en la magnitud de los mismos. En nuestro caso, los valores recogidos en las Tablas 4.3 y 4.4, muestran bien clara cual es la situación a este respecto, con presiones que varían dentro del intervalo aproximado 10^{-3} - 10^3 (bar) y como podrá observarse con posterioridad, un hábito en las isocoras de alta densidad con una fuerte tendencia a la verticalidad.

En un conjunto de n puntos experimentales, la *media de las desviaciones relativas* (MDR) se define a través de la expresión

$$MDR(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{cal}}|}{P_i^{\text{exp}}} \quad (4.1)$$

siendo P_i^{exp} el valor de la medida experimental de la presión y P_i^{cal} el valor de la presión calculado a partir de una ecuación de estado. De esta definición puede inferirse con claridad, la excesiva penalización que sufren las desviaciones en la zona de bajas presiones, frente a las de presiones más elevadas. Por el contrario, una *media de las desviaciones absolutas* (MDA), definida como

$$MDA = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{cal}}| \quad (4.2)$$

penaliza más las desviaciones generadas en las presiones grandes. Así pues, ninguno de los dos estimadores por separado, deberían poder describir correctamente el comportamiento de una *eos* frente a estos conjuntos de datos *PVT* con amplia variabilidad.

Por nuestra parte, hemos observado que frecuentemente cuando la MDR sube su valor de forma poco previsible, la MDA baja, lo cual nos lleva a la conclusión de que un estimador que tuviera en cuenta de forma simultánea ambos índices, podría resultar más adecuado para describir el comportamiento. Sobre esta idea de partida, hemos definido un *índice de desviaciones* (ID), tal que

$$ID(\%) = MDR + 100 \frac{MDA}{\langle P \rangle} \quad (4.3)$$

siendo $\langle P \rangle$ la presión media observada en la muestra

$$\langle P \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_i^{\text{exp}} \quad (4.4)$$

Ambos términos en la ec. 4.3 son aproximadamente del mismo orden de magnitud y su combinación podría dar una mejor estimación de la información buscada, ya que contempla simultáneamente los dos aspectos en que se manifiestan las desviaciones. Por tanto, en el presente estudio utilizaremos ID , como el estimador de referencia, junto a MDA y MDR , para tratar de caracterizar el comportamiento de cada una de las *eos* estudiadas, sin perjuicio de que complementariamente otros estimadores estadísticos habituales (varianza, desviación cuadrática media, etc.) puedan aportar información complementaria a este respecto.

Como es fácil de entender, cada sustancia analizada proporciona un valor diferente de ID con cada

ecuación de estado. Los resultados obtenidos para una misma *eos* no son siempre homogéneos, de forma tal que pueden obtenerse un *ID* bajo en alguna de las sustancias y ser más grande en otras. Puesto que nos interesa una *eos* capaz de describir adecuadamente cualquiera de las sustancias del estudio, tendremos que evaluar el comportamiento global de la misma. Para ello, en cada *eos* consideramos que una media de los valores *ID* obtenidos con las cinco sustancias de prueba, es una buena caracterización de la misma. De esta forma ponderamos el comportamiento de la ecuación, eliminando los casos circunstanciales, y a menudo frecuentes, en los que una *eos* describe especialmente bien el comportamiento de una sustancia concreta, pero presenta importantes desviaciones en otras.

Finalmente, también hemos acompañado el estudio de las desviaciones con un estimador de las fluctuaciones en torno al valor medio de las *m* sustancias utilizadas, tal que

$$DA = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m |\overline{MDA} - MDA_j| \quad (4.5)$$

la cual aportará información acerca de la dispersión de las desviaciones medias en cada sustancia con respecto al conjunto de sustancias de prueba. Una vez más, cabe indicar que una ecuación de estado óptima, no debería limitarse a proporcionar buenos resultados para determinadas tipologías moleculares, sino que debe cubrir un amplio espectro de sustancias, es decir con valores del estimador *DA*, deseablemente bajos.

4.4 Proceso de ajuste de los datos experimentales

Como hemos indicado anteriormente, las ecuaciones de estado para fluidos reales son planteadas en función de un conjunto de parámetros, en general relacionados con el potencial intermolecular y la geometría molecular, que permanecen inicialmente indeterminados. El único procedimiento razonable para poder asignar un valor a estos parámetros es mediante el ajuste de la ecuación de estado, por ejemplo explicitando la presión, a datos experimentales.

Son varias las alternativas más empleadas para la construcción de la llamada *función de mérito*, o funcional de las distintas variables de estado del sistema que pueden ser objeto del proceso de regresión. La situación más completa es aquella en la que se minimizan simultáneamente variables como presión, densidad, temperatura, energía interna, compresibilidad, condiciones matemáticas de equilibrio de fases, etc. Para ello podemos partir de una ecuación de estado, con una presión *P* dependiente de la densidad ρ y la temperatura *T*, definida en función de un conjunto de *k* parámetros λ , los cuales son nuestro objetivo de ajuste

$$P = P(\rho, T, \{\lambda_k\}) \quad (4.6)$$

a partir de la cual podremos definir un término de desviaciones minimizables $S(\{\lambda_k\})$

$$\begin{aligned}
 S(\{\lambda_k\}) = & \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{P_i^{\text{exp}} - P(\rho_i, T_i, \{\lambda_k\})}{P_i^{\text{exp}}} \right]^2 + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho(P_i, T_i, \{\lambda_k\})}{\rho_i^{\text{exp}}} \right]^2 \\
 & + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{T_i^{\text{exp}} - T(P_i, \rho_i, \{\lambda_k\})}{T_i^{\text{exp}}} \right]^2 + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{U_i^{\text{exp}} - U(\rho_i, T_i, P_i, \{\lambda_k\})}{U_i^{\text{exp}}} \right]^2 \\
 & + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{\rho_i^{\text{coex exp}} - \rho^{\text{coex}}(T_i, P_i, \{\lambda_k\})}{\rho_i^{\text{coex exp}}} \right]^2 + \dots = \min
 \end{aligned} \tag{4.7}$$

Esta posibilidad, si bien es un posible punto de partida, en general es bastante difícil de abordar, bien por la definición implícita que requieren algunas de estas variables, o incluso, por la escasa disponibilidad de algunos de estos datos experimentales.

Otra ingeniosa alternativa, especialmente pensada para describir conjuntos de datos que evolucionan con una fuerte pendiente o con amplios rangos de definición para sus variables, podría ser la construcción de una función que minimice simultáneamente las desviaciones absolutas entre dos de las variables del sistema, por ejemplo

$$S(\{\lambda_k\}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [P_i^{\text{exp}} - P(\rho_i, T_i, \{\lambda_k\})]^2 + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [\rho_i^{\text{exp}} - \rho(P_i, T_i, \{\lambda_k\})]^2 = \min \tag{4.8}$$

Este tipo de planteamientos, que en un caso sencillo de dos variables, sería equivalente a minimizar simultáneamente las distancias en *vertical* y en *horizontal*, tampoco está exento de dificultades prácticas, ya que la densidad no suele ser explícita en las ecuaciones de estado. Algunos procedimientos matemáticos podrían ayudarnos a solventar esta cuestión, pero en la práctica, los ajustes realizados con este método pueden ser demasiado estrictos, proporcionando resultados que para evitar grandes desviaciones en las regiones extremas del diagrama de fases (altas y bajas presiones), fuerzan un fondo de desviaciones uniformes en la región central del diagrama, algo que tampoco es necesariamente preferible. En realidad, pueden no llegar a describir bien ninguna región del diagrama.

Finalmente, la opción práctica que nosotros hemos adoptado es la más simple de todas, minimizando las desviaciones cuadráticas de la presión a través de la función

$$S(\{\lambda_k\}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [P_i^{\text{exp}} - P(\rho_i, T_i, \{\lambda_k\})]^2 = \min \tag{4.9}$$

Como más adelante detallaremos, esto es solamente el primer paso del test, ya que con los resultados

obtenidos, en una segunda etapa, se procederá al análisis de las desviaciones que se encuentran en la predicción de la curva de coexistencia líquido-vapor.

El algoritmo utilizado para realizar los ajustes, corresponde básicamente a un método de Gauss [Bevington, 1982; *Numerical Recipes*, 1986; Seber y Wild, 1989], apto para el uso de funciones no lineales, el cual se caracteriza por la linealización local de la función de ajuste dentro de un pequeño intervalo centrado en las estimaciones iniciales de los parámetros (λ_j^0)

$$P(\rho_i, T_i, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k) \approx P(\rho_i, T_i, \lambda_1^0, \lambda_2^0, \dots, \lambda_k^0) + \sum_{j=1}^k \left(\frac{\partial P}{\partial \lambda_j} \right)_{\lambda_j = \lambda_j^0} (\lambda_j - \lambda_j^0) \quad (4.10)$$

a partir de la cual puede practicarse un proceso iterativo hasta alcanzar la convergencia deseada, pero siempre con técnicas de regresión lineal. La posible debilidad de este procedimiento, con cierta tendencia a la inestabilidad cuando las estimaciones iniciales de los parámetros no son suficientemente próximas a la solución final, se ve compensada con la utilización del conocido algoritmo de Levenberg-Marquardt, el cual proporciona una convergencia forzada y autoajutable, haciendo que los términos de la diagonal principal en la matriz de ecuaciones, sean dominantes.

Mediante este proceso se ha conseguido obtener el valor óptimo de los parámetros indeterminados de cada *eos*, capaces de reproducir con mayor verosimilitud el conjunto de datos experimentales de cada sustancia. El algoritmo ha sido programado y ejecutado dentro del programa *Mathematica 8.0* (Wolfram Research ®), un potente lenguaje de cálculo simbólico y numérico, que también ha permitido realizar la mayor parte de los cálculos y análisis matemáticos de esta tesis, a excepción de los cálculos de simulación que fueron realizados y compilados en lenguaje Fortran. A diferencia de otros lenguajes de programación, la posibilidad de realizar cálculos simbólicos completamente analíticos, ha facilitado la tarea de programación de las ecuaciones de estado, al mismo tiempo que la utilización de funciones compiladas y bibliotecas de cálculo interno, permiten una gran optimización e inmediatez en los algoritmos programados. Debemos también mencionar que todas las derivadas de primer y segundo orden necesarias en el proceso de ajuste a funciones no lineales, han sido realizadas internamente de forma analítica, con las ventajas de exactitud y disminución del tiempo de cálculo que puede conllevar frente a las habituales derivadas numéricas, necesarias en otros lenguajes de programación. Se trata en cualquier caso de un lenguaje de alto nivel, aunque susceptible de exhaustiva posibilidad de control, que frente a la inmediatez de realizar cálculos y revisar errores sin compilación previa (aunque esta también es posible) no compite ventajosamente en tiempos de cálculo con otros lenguajes de más bajo nivel, una razón de peso para no ser nuestra elección en los estudios de simulación.

Durante el proceso de ajuste, se ha prestado especial atención a la eliminación de las posibles soluciones espurias que con tanta frecuencia suelen aparecer en los procesos de regresión multiparámetro, sobre todo cuando se definen productos de los mismos. Más aún, muchas funciones matemáticas de ajuste, son tan *flexibles* que pueden establecer correlaciones entre grupos de parámetros. De esta forma, cuando algunos de ellos modifican sus valores en un cierto sentido, otros pueden hacerlo en sentido opuesto, manteniendo desviaciones prácticamente inalteradas. Se entra así

en una dinámica que evoluciona entre distintos mínimos relativos correlacionados, impidiendo la localización del mínimo absoluto de desviaciones, en la cual, el método de Gauss para funciones no lineales, ciertamente no ayuda demasiado. Más aún, es posible que ni siquiera esté garantizado que el mínimo absoluto en las desviaciones de una ecuación de estado, se alcance para valores de los parámetros que puedan tener un significado físico claro, algo que para nosotros sería prioritario, y por tanto, sin que sea posible decidir cual es el conjunto óptimo de valores de ajuste.

Para tratar de evitar este tipo de circunstancias, en todos los análisis de ecuaciones de estado que serán presentados a continuación, se ha partido de diversas estimaciones iniciales, obtenidas de fuentes bibliográficas, para estas mismas sustancias u otras semejantes, así como de otras *eos* análogas y de optimizaciones del segundo coeficiente del virial. Incluso en los casos más dificultosos se ha procedido a realizar un muestreo al azar o un barrido sistemático, previo al ajuste final, de las posibles soluciones, permitiendo que los parámetros recorran un amplio rango dentro del intervalo de significación física razonable y estudiando su grado de convergencia hacia el mínimo.

En este mismo orden de cosas, cabe indicar que se ha seguido un orden sistemático en los procesos de ajuste, realizando siempre un estudio preliminar del valor de los parámetros en el conjunto de datos *PVT* de una sola fase, la cual se muestra mucho más estable de cara a la ecuación de estado que la región de coexistencia líquido-vapor. En una segunda etapa, los parámetros han sido de nuevo ajustados esta vez al conjunto de datos disponibles, abarcando todos los límites naturales del diagrama de fases del fluido.

Aun con todas estas precauciones, podrá constatarse que circunstancialmente alguno de los parámetros obtenidos puede alcanzar valores que se desvían preocupantemente del rango esperado. Cuando esto ocurre, se debe sin duda a la inconsistencia interna del modelo de *eos* utilizado, descartando posibles deficiencias del proceso de ajuste. Afortunadamente la ecuación de estado que presentamos en esta tesis, no exhibe este mal comportamiento.

molécula	presión crítica P_c (bar)	densidad crítica ρ_c (mol dm ⁻³)	temperatura crítica T_c (K)	factor acéntrico (ω)	factor <i>BACK</i> (θ)
CH ₄	46.0	10.08	190.4	0.011	1.074
CF ₄	37.4	7.16	227.6	0.177	25.350
CO ₂	73.8	10.65	304.1	0.239	48.897
C ₂ H ₄	50.4	7.67	282.4	0.089	14.263
C ₆ H ₆	48.9	3.86	562.1	0.212	77.913
SF ₆	37.6	5.04	318.7	0.215	44.945

Tabla 4.1: Datos experimentales de coordenadas críticas, factor acéntrico de Pitzer y factor *BACK* para distintas moléculas [Prausnitz, Lichtenthaler, Gomes de Azevedo, (2000); Poling, Thomson, Friend, Rowley, Wilding, (2008)]

$$\omega = -\log \left(\frac{P_{\text{vap}}}{P_c} \right)_{(T=0.7 T_c)} - 1 \qquad \theta = (0.505 \omega + 0.702 \omega^2) T_c$$

molécula	geometría	momento cuadrupolar $Q \cdot 10^{26}$ (erg cm ⁵) ^{1/2}	momento octopolar $\Omega \cdot 10^{34}$ (erg cm ⁷) ^{1/2}	momento hexadecapolar $\Phi \cdot 10^{42}$ (erg cm ⁹) ^{1/2}	polarizabilidad $\alpha \cdot 10^{24}$ (cm ³)
CH ₄	tetraédrica	0.00	2.60	4.55	2.59
CF ₄	tetraédrica	0.00	4.80	15.1	3.84
CO ₂	lineal	- 4.30	0.00	-4.07	2.65
C ₂ H ₄	lineal	3.85	0.00	8.09	4.26
C ₆ H ₆	hexagonal	8.69	0.00	76.1	10.6
SF ₆	octaédrica	0.00	0.00	7.2	6.56

Tabla 4.2: Valores experimentales de los momentos multipolares y polarizabilidad de las moléculas utilizadas en nuestro test de prueba [Gray y Gubbins, 1984; Mohan, Rao y Babu, 1986; Lobo, McClure y Staveley, 1981]

molécula	densidad ρ (mol dm ⁻³)	temperatura T (K)	Presión P (bar)	número datos experimentales
CH ₄	1 – 20	150 – 600	10. – 1630	69
CF ₄	1 – 20	120 – 310	13. – 1070	70
CO ₂	1 – 20	250 – 950	17. – 1000	71
C ₂ H ₄	1 – 20	175 – 355	3 – 400	61
C ₆ H ₆	1 – 10	380 – 720	13 – 2000	393
SF ₆	1 – 12	240 – 340	8 – 300	89

Tabla 4.3: Intervalos de presión, densidad y temperatura en los cuales se han utilizado datos experimentales (fase única) de los fluidos de referencia. La procedencia de estos datos se indica a continuación

CH₄: Angus, Armstrong, de Reuck (1978)

CF₄: Rubio, Zollweg, Palanco, Calado, Millar y Streett (1991)

CO₂: Angus, Armstrong, de Reuck (1976)

C₂H₄: Angus, Armstrong (1978)

C₆H₆: Kratzke, Niepmann, Spillner, Kohler (1984); Goodwin (1988); Kuss (1976);

Al Bizreh y Wormald (1977); Gehrig y Lentz (1977); Straty, Ball y Bruno (1987)

SF₆: Funke, Kleinrahm y Wagner (2001a)

molécula	densidad ρ (mol dm ⁻³)	temperatura T (K)	Presión P (bar)	número datos experimentales
CH ₄	0.05 – 27	100 – 180	0.3 – 33	18
CF ₄	0.0004 – 21	95 – 225	0.003 – 34.8	32
CO ₂	0.8 – 25	240 – 296	13. – 53	14
C ₂ H ₄	0.0004 – 23	110 – 250	0.003 – 23	26
C ₆ H ₆	0.0001 – 11.2	300 – 540	0.14 – 37	26
SF ₆	0.15 – 13	224 – 313	2.4 – 33.1	24

Tabla 4.4: Intervalos de presión, densidad y temperatura en los cuales se han utilizado datos experimentales (región de coexistencia líquido-vapor) de los fluidos de referencia. La procedencia de estos datos se indica a continuación:

CH₄: Lemmon, McLinden y Friend, (2003)

CF₄: Rubio, Zollweg, Palanco, Calado, Millar y Streett (1991)

CO₂: Angus, Armstrong, de Reuck (1976)

C₂H₄: Calado, Clancy, Helntz, Streett, (1982)

C₆H₆: Kratzke, Niepmann, Spillner, Kohler (1984)

SF₆: Funke, Kleinrahm y Wagner (2001b)

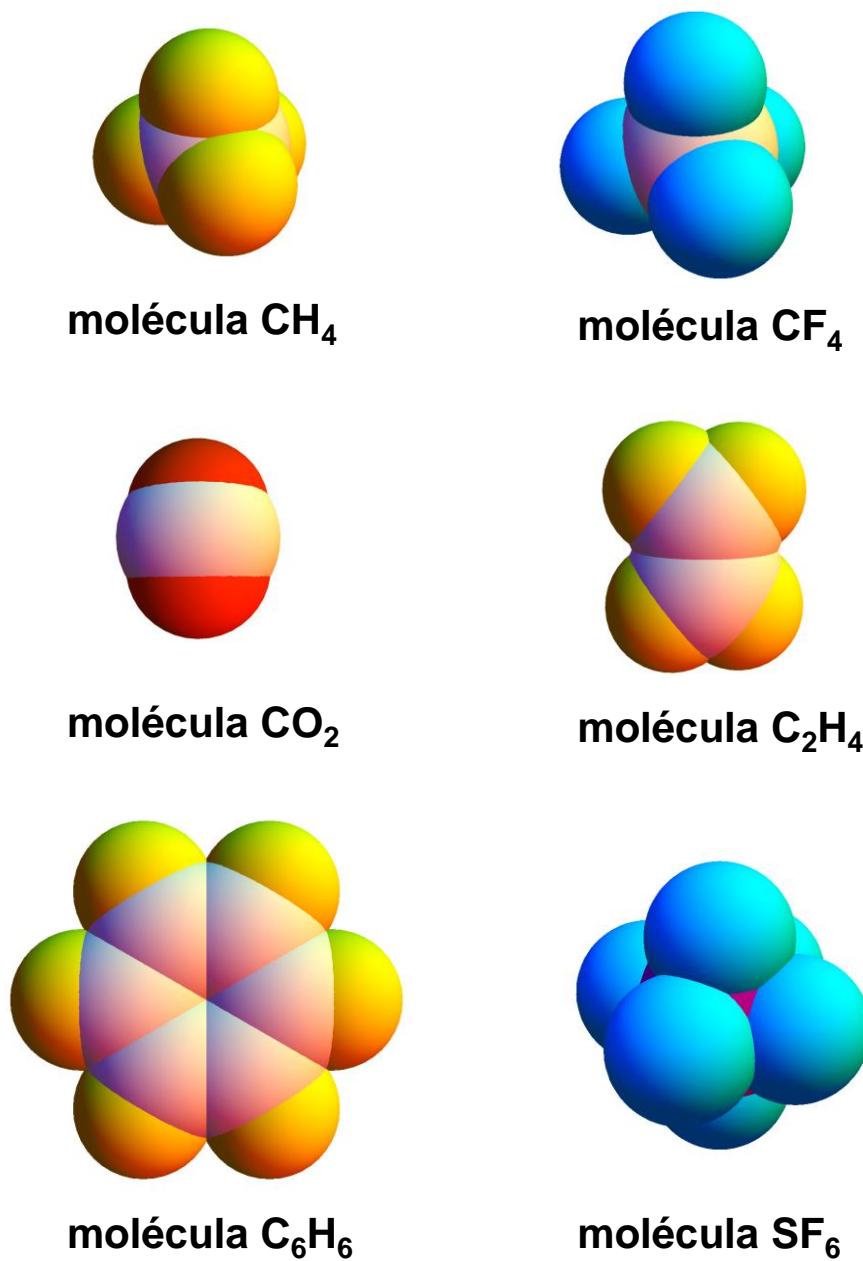


Figura 4.1: Esquemas orientativos de la geometría molecular de los compuestos CH_4 , CF_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_6H_6 , SF_6 representadas a escala proporcional del tamaño de los respectivos átomos. Diámetros atómicos correspondientes al valor σ del potencial de Lennard-Jones [Allen y Tildesley, 1986]

4.5 Ecuaciones de estado analíticas para fluidos reales

A lo largo de este estudio, hemos analizado el comportamiento de más de 30 ecuaciones de estado, todas ellas con notable significación bibliográfica, bien por la adecuación de su planteamiento teórico, por la exactitud de sus predicciones o incluso por su alto grado de difusión en ambientes especializados. Con ellas se ha pretendido realizar un exhaustivo barrido de las alternativas disponibles hoy en día, algunas ya conocidas desde hace décadas, para la descripción del diagrama de fases de fluidos simples.

Constituyen un grupo muy heterogéneo en cuanto al fundamento teórico, motivación de su desarrollo y objetivos de su aplicación, de forma que con la única pretensión de facilitar su comprensión las hemos clasificado en los siguientes cinco grupos genéricos:

- eos* cúbicas de tipo van der Waals
- eos* perturbativas
- eos* basadas en la función de partición (van de Waals generalizadas)
- eos* de cadena perturbada
- eos* basadas en la teoría de perturbación termodinámica

Una revisión más amplia acerca de la situación en que se encuentra el desarrollo de ecuaciones de estado para fluidos moleculares reales, desde los planteamientos más simples a otros más complejos, puede encontrarse en la magnífica revisión [Wei y Sadus, 2000]. También, para el lector interesado en este aspecto, que aquí no analizaremos en profundidad, [Wallas, 1985] ofrece tal vez uno de las mejores monografías sobre el alcance y desarrollo de las *eos* cúbicas de *vdW*. Otra ilustradora monografía sobre el punto de vista técnico-industrial es [Danesh, 1998], donde se analiza en profundidad los cálculos de equilibrio de fases habituales en la industria petroquímica, y donde también sea dicho, solo se mencionan las *eos* de tipo *vdW*, pero en ninguna ocasión las *eos* perturbativas que nosotros analizaremos a continuación.

4.5.1 *eos* cúbicas de tipo van der Waals

Sin bien existían ciertos precedentes que indicaban la importancia de poder establecer correcciones al comportamiento ideal de un gas, el gran éxito de J.D. van der Waals fue el desarrollo de un modelo teórico simple, pero sin duda verosímil, de la estructura microscópica de un fluido real, y que más allá del puro reconocimiento de la realidad física que subyacía bajo dicha estructura, podía fácilmente plasmarse en una formulación matemática sencilla, la conocida ecuación de estado (*vdW*)

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{v^2} \quad (4.11)$$

en la que P , v y T , representan respectivamente la presión, el volumen molar y la temperatura absoluta del sistema, y los términos a y b son parámetros constantes, característicos de cada sustancia. Pese al notable éxito inicial que esta ecuación supuso, pronto se hicieron patentes las notables carencias que presentaba para poder reproducir datos experimentales de sustancias reales. A partir de ahí, durante los dos primeros tercios del siglo XX, comenzó un proceso realmente singular, y anómalo por su extraordinaria dilatación temporal, dentro de los usos habituales de la Química-Física.

Desde que en 1873, van der Waals desarrollara su hoy ampliamente difundida ecuación de estado para fluidos reales, una prolongada sucesión de intentos de mejorarla han visto la luz, pero esta evolución no ha sido desde luego uniforme. A lo largo del primer y segundo tercio del siglo XX, donde se produjo el verdadero crecimiento exponencial de las ecuaciones de estado para fluidos, una clara separación de planteamientos y de objetivos se puso de manifiesto. Por una parte, los ambientes más académicos, con un fuerte respaldo físico, utilizaron los nuevos avances en el campo de la Termodinámica Estadística y de las funciones de distribución de probabilidad, para plantear ecuaciones de estado que partiendo de un modelo teórico abstracto, pudiera llegar a describir la Termodinámica de sistemas reales. Aproximadamente unos 70 años después del desarrollo de van der Waals, surgieron las teorías de perturbaciones, que de forma natural recogían la esencia de su planteamiento original para llevarlo a un elevado grado final de sofisticación. En efecto, en la ec. 4.11 pueden distinguirse dos contribuciones claramente diferenciadas, una que tiene en cuenta las repulsiones entre las moléculas comprimidas, más tarde identificable con el término de referencia de los modelo perturbativos

$$P_{rep}^{vdW} = \frac{RT}{(v-b)} \quad (4.12)$$

y otra segunda, esta vez derivada de las interacciones atractivas entre moléculas, identificable igualmente como un término corrector de perturbaciones

$$P_{att}^{vdW} = -\frac{a}{v^2} \quad (4.13)$$

Paralelamente, el mundo de la ingeniería industrial, también interesado en la caracterización de ciertos aspectos termodinámicos de los fluidos, impuso sus criterios de inmediatez y simplicidad a la hora de abordar los resultados, consiguiendo que algunas líneas de investigación derivaran hacia modelos de correlación matemática, sobre la idea original de van der Waals. En estas mismas décadas fueron presentadas un gran número de modificaciones (se estima que son algunos centenares) [Wallas, 1985] para mejorar las predicciones de la ecuación de vdW. Para ello se sometió la ec. 4.11 a todo tipo de transformaciones que modificaban la dependencia funcional de la presión con el volumen y la temperatura, añadiendo incluso nuevos parámetros caracterizadores del comportamiento individualizado de las sustancias. En general, todas ellas han mantenido notables semejanzas

estructurales con la ecuación de vdW original, por ejemplo la de conservar prácticamente intacta la contribución repulsiva y la de incluir términos en la parte atractiva, con el volumen molar elevado al cuadrado.

En sí mismo, esto puede parecer el procedimiento lógico y razonable que debería seguir la evolución de la ecuación de vdW . El verdadero problema surge cuando se observa que las principales líneas de modificación a lo largo de todo el siglo XX, consistieron en correcciones puramente empíricas, encaminadas con obsesión a reproducir los datos PVT disponibles para algunas sustancias reales en las inmediaciones de la región crítica y de equilibrio líquido-vapor, región para la que ya era conocida la especial dificultad de su descripción mediante ecuaciones de estado teóricas. El problema pasa a cobrar tintes de mayor perplejidad cuando, a partir de los años 50, los experimentos de simulación con ordenador y los avances en el formalismo teórico de la Termodinámica Estadística, pusieron claramente de manifiesto la inconsistencia de la parte repulsiva, en la ec. 4.11. La Fig. 4.2 muestra claramente que el término repulsivo de vdW , sobreestima su efecto a medida que aumenta la densidad y alcanza una falsa discontinuidad vertical para densidades molares $\rho \geq 1/b$, las cuales se encuentran dentro de las típicamente accesibles por un fluido en su región líquida.

Se trata por tanto de eos con muy escaso trasfondo teórico, haciendo muy difícil cualquier intento de mejora y extensión a regiones PVT más amplias. Aun así, un amplio sector de los investigadores en este campo, ha optado por ignorar sistemáticamente esta incorrección en el mismo punto de origen, y han continuado estableciendo modificaciones sobre la base de un modelo que ya se sabe plenamente incorrecto. La situación desde luego llama poderosamente la atención, y sin duda las explicaciones de tal fenómeno pueden ser de compleja justificación. En primer término cabe señalar que el estudio de ecuaciones de estado para fluidos cae dentro del área de interés de campos muy diversos del conocimiento científico, entre ellos el estudio teórico de la Termodinámica, en sus muy diversas vertientes y el de la ingeniería químico-industrial. Lamentablemente muy pronto se hizo patente el divorcio de intereses entre ambos colectivos: desarrollo de la Termodinámica física o inmediatez de cálculo en sistemas seleccionados.

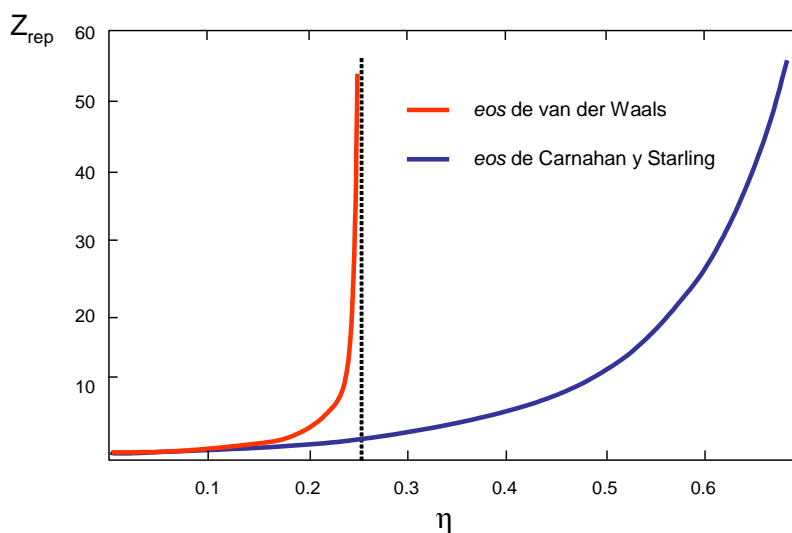


Figura 4.2: Término repulsivo del factor de compresibilidad (Z_{rep}) de las ecuaciones de van der Waals (ec. 4.11) y de Carnahan y Starling para esferas duras (ec. 4.46) en función del factor de empaquetamiento $\eta = \pi/6 \rho \sigma^3 = b/(4v) = (b/4) \rho$.

Describimos a continuación muy someramente, algunas de las ecuaciones de estado cúbicas que pueden considerarse altamente representativas de su grupo, y que por otra parte gozan de una amplia consideración en ambientes industriales. Siguiendo un orden cronológico, comenzamos por la ecuación de Redlich-Kwong (RK), que en el año 1949 introdujo cambios en la funcionalidad de la parte atractiva de la ecuación de estado. El resultado sigue siendo una ecuación cúbica sencilla, expresable mediante [Redlich y Kwong, 1949 ; Wallas, 1995]

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a/\sqrt{T}}{v(v+b)} \quad (4.14)$$

donde el significado de cada una de sus variables resulta coincidente con las de la ecuación de vdW. Las ventajas con respecto a su predecesora son bastante moderadas, aunque podría reproducir con menor error la curva de saturación de ciertas sustancias.

El siguiente cambio aparentemente significativo, se produjo en 1972, cuando Soave planteó una ecuación de estado que trataba de acomodarse al comportamiento de las sustancias simples en la zona inmediatamente debajo del punto crítico. Teniendo en cuenta las habituales condiciones de curvatura ($\partial P/\partial v = 0$) y punto de inflexión ($\partial^2 P/\partial v^2 = 0$) que una ecuación de estado debe verificar en esta zona, propuso la siguiente funcionalidad empírica [Soave, 1972 y 1984; Wallas, 1985]

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a \alpha(T, \omega)}{v(v+b)} \quad (4.15)$$

donde al término $\alpha(T, \omega)$ se le asigna la forma

$$\alpha(T, \omega) = \left[1 + m(\omega) (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (4.16)$$

siendo $T_r = T/T_c$, donde T_c es la temperatura crítica y ω un coeficiente característico de cada sustancia, que habitualmente es elegido, identificándolo con el *factor acéntrico*. El llamado factor acéntrico (ω) es una magnitud experimental, establecida por Pitzer en 1955, mediante la expresión [Pitzer et al., 1955; Prausnitz et al., 2000]

$$\omega = -\log \left(\frac{P_{vap}}{P_c} \right)_{T/T_c=0.7} - 1 \quad (4.17)$$

Para obtener el factor acéntrico de una sustancia, necesitamos tan solo conocer la presión y temperatura crítica, así como la presión de vapor a la temperatura reducida de $T_r = 0.7$, la cual en general se sitúa en la zona próxima al punto de ebullición normal, siendo probable que se disponga de dicha información experimental para un amplio número de sustancias. Se ha comprobado que el

factor acéntrico toma un valor próximo a cero para moléculas simples con geometría muy próxima a la esférica (CH_4 , O_2 , N_2 , CO , etc.), mientras que su valor crece a medida que lo hace la complejidad y asimetría de la molécula. Es por ello que se utiliza con frecuencia tanto en el ámbito de las ecuaciones cúbicas como de otras *eos*, para particularizar una ecuación de estado al comportamiento de una sustancia concreta.

Para el término $m(\omega)$, de naturaleza empírica, no hay reglas específicas que lleven a su determinación, si bien estableciendo correlaciones con los datos experimentales de muchas sustancias, Soave llega a la conclusión de que, al menos para sustancias apolares simples, puede expresarse mediante un polinomio del tipo

$$m(\omega) = q_0 + q_1 \omega + q_2 \omega^2 + q_3 \omega^3 + \dots \quad (4.18)$$

Para sustancias polares el procedimiento ya no es tan satisfactorio y debe recurrirse a modificaciones de la ec. 4.16, tales como

$$\alpha_{\text{polar}}(T) = 1 + m(1 - T_r) + n \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \quad (4.19)$$

en la que el valor óptimo de las constantes m y n , que marcan la variación de α con la temperatura en cada sustancia concreta, deben ser obtenidas por ajuste a datos experimentales.

Finalmente, la ecuación de Peng-Robinson, desarrollada en 1976, toma la forma [Peng y Robinson, 1976; Wallas, 1985]

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a \alpha(T, \omega)}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (4.20)$$

donde el término $\alpha(T, \omega)$ responde a la misma ec. 4.16. Es fácil ver que, en esencia se trata de una ecuación muy semejante a la de Soave, salvo que se ha modificado la dependencia con el volumen en el denominador de la parte atractiva. Según se desprende de los análisis de datos experimentales [Han, Lin y Chao, 1988], la ecuación *PR*, podría presentar mejoras de comportamiento frente a la de Soave, al menos en la predicción del punto crítico y de los volúmenes de la fase líquida (aunque invariablemente son más altos que los datos experimentales) de ciertos equilibrios binarios y ternarios. Es por ello que la ecuación *PR* es una de las *eos* que todavía en la actualidad, goza de una mayor popularidad en el ámbito técnico-industrial.

Una característica común a todas estas ecuaciones de estado, y que sin duda se constituye en uno de sus principales atractivos, es que al hacerlas explícitas en el volumen, todas ellas desembocan invariablemente en un polinomio cúbico. Por ejemplo, la ecuación de *vdW* siempre puede ser escrita

como

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)v^2 + \frac{a}{P}v - \frac{ab}{P} = 0 \quad (4.21)$$

y en general, para cualquier otra, tendremos

$$v^3 + \lambda_2(P, T) v^2 + \lambda_1(P, T) v + \lambda_0(P, T) = 0 \quad (4.22)$$

Es por ello que todas aquellas ecuaciones de estado con una forma semejante a la ec. 4.11, se denominan genéricamente *ecuaciones cúbicas tipo vdW*. Esta circunstancia, lejos de ser anecdótica, cobrará una especial importancia, ya que permite un más fácil cálculo de las densidades de coexistencia líquido-vapor mediante la resolución simultánea de la ec. 4.22 y de la condición de Maxwell [Abbott, 1973; Wallas, 1985]

$$\int_{v_{liq}}^{v_{vap}} P(v, T) dv = P^{sat} (v_{vap} - v_{liq}) \quad (4.23)$$

Finalmente podemos indicar que Abbott ha estudiado en profundidad el comportamiento de una ecuación cúbica prototipo, que en su forma más general puede ponerse como [Abbott, 1973]

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{\theta}{v^2 + \tau v + \varepsilon} \quad (4.24)$$

De dicho estudio se desprende que una ecuación de este tipo, sujeta a la doble condición imponible al punto crítico (máximo y de punto de inflexión)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \quad (4.25)$$

no puede ofrecer una descripción simultáneamente satisfactoria del punto crítico y del segundo coeficiente del virial. Disponer de predicciones aceptables, tanto en la zona de alta como de baja densidad, obliga a perder el significado físico del punto crítico, pasando a ser considerado como otro parámetro de ajuste en la ecuación. Más aún, no hay posibilidad de obtener predicciones cuantitativas del segundo y del tercer coeficiente del virial si los parámetros b , τ y ε son estrictamente constantes, por tanto sin admitir algún tipo de dependencia efectiva con la temperatura.

4.5.2 eos perturbativas

Sin insistir de nuevo en aspectos sobradamente conocidos de las teorías de perturbaciones, y de los que ya se ha dado más información en el Capítulo 3, baste simplemente indicar que cualquier teoría de perturbaciones establece una serie, en principio infinita, de términos correctores sobre una cierta propiedad termodinámica (suele ser la energía libre), cuyo valor en un sistema de referencia sin perturbar, resulta bien conocido. Habitualmente, el potencial intermolecular del sistema es dividido en dos contribuciones

$$u(r) = u_0(r) + u_p(r) \quad (4.26)$$

una correspondiente al sistema de referencia $u_0(r)$, y otra correspondiente a la perturbación $u_p(r)$. Todas las teorías de perturbaciones ofrecen expresiones para calcular un cierto número de términos correctores, los cuales en general pasan a estar afectados por potencias crecientes de la temperatura inversa. Siguiendo este esquema completamente general, podríamos escribir para la energía libre

$$A = A_0 + A_1 + A_2 + A_3 + \dots \quad (4.27)$$

Para mayor comodidad práctica a la hora de efectuar ciertos cálculos, la serie de perturbaciones suele plantearse mediante esta otra serie equivalente, basada en variables reducidas

$$a = a_0 + a_1 + a_2 + a_3 + \dots \quad a = \frac{A}{NkT} \quad (4.28)$$

o bien

$$a = \frac{\beta A_0}{N} + \sum_{n=1}^{\infty} (\beta \varepsilon)^n W_n(\rho^*) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{W_n(\rho^*)}{T^{*n}} \quad (4.29)$$

donde a_0 es el valor de la energía libre reducida en el sistema de referencia, W_n son los términos de perturbación, dependientes solamente de la densidad reducida ρ^* y β una temperatura inversa que se relaciona con la temperatura reducida T^* y la intensidad de interacción (ε) según

$$\beta \varepsilon = \frac{\varepsilon}{kT} = \frac{1}{T^*} \quad (4.30)$$

Las diferencias prácticas entre diversas teorías de perturbación radican fundamentalmente en la capacidad de convergencia de la serie y en la facilidad de cálculo de los diversos términos. Como norma general podemos decir que el cálculo de un término de orden n , requiere el conocimiento cierto

de la función de distribución de orden $(n+1)$. Es por tanto evidente que para $n \geq 2$ se necesita establecer algún tipo de aproximación para la función de distribución de tercer orden, que ya no será conocida de forma precisa.

Para intentar paliar en lo posible la falta de convergencia de una serie de perturbaciones, a menudo se opta por expresarla de forma alternativa, mediante el uso de los llamados *aproximantes de Padé*. No es una cuestión sencilla de justificar, sobre todo a bajas densidades [Barker y Henderson, 1976] pero si aceptamos que la magnitud de los términos es tal que

$a_n \ll a_{n-1}$, el uso de un aproximante con la forma

$$a_n + a_{n+1} \simeq \frac{a_n}{1 - a_{n+1}/a_n} = a_n \left(1 + \frac{a_{n+1}}{a_n} + \dots \right) \quad (4.31)$$

tal que

$$a = a_0 + a_1 + \frac{a_2}{1 - a_3/a_2} + \dots \quad (4.32)$$

podría en general, mejorar la convergencia de la serie ec. 4.28, utilizando el mismo número de términos en el desarrollo.

Para los fines perseguidos en nuestro estudio, se hace necesario la utilización de cuatro tipos diferentes de desarrollos perturbativos, el de Barker-Henderson (BH), el de Week, Chandler y Andersen (WCA), el de Barker-Pople (BP) y el debido a Gubbins y Gray (GG), todos ellos bien descritos en la bibliografía especializada [Barker y Henderson, 1971, 1974; Chandler y Weeks, 1970, Weeks, Chandler y Andersen, 1971; Gubbins y Twu, 1978a, 1978b]. Sin necesidad de profundizar innecesariamente en el formalismo teórico de cada uno de ellos, plantearemos a continuación algunas ideas básicas en el desarrollo de dos ecuaciones de estado, la de Gubbins y Twu y la de Miyano-Masuoka, ambas reconocidas por el avance conceptual que en su momento supusieron.

Ecuación de Gubbins y Twu

El modelo de perturbaciones de Gubbins y Gray parte de la idea base de que el potencial intermolecular de una molécula poliatómica, por tanto con una cierta estructura geométrica y con la inevitable dependencia angular (ω_1, ω_2) que ello conlleva, puede ser descompuesto en dos contribuciones. La primera de ellas será la de referencia $u_0(r)$, que no retiene ninguna dependencia orientacional y la segunda, un término de perturbaciones $u_p(r, \omega_1, \omega_2)$ que es esencialmente la diferencia entre el potencial total y el de referencia [Gray y Gubbins, 1984]

$$u(r, \omega_1, \omega_2) = u_0(r) + u_p(r, \omega_1, \omega_2) \rightarrow u_p(r, \omega_1, \omega_2) = u(r, \omega_1, \omega_2) - u_0(r) \quad (4.33)$$

La naturaleza de cada una de estos términos puede tener múltiples contribuciones, desde las propiamente debidas a la estructura molecular hasta la presencia de momentos multipolares de distinto orden en las nubes de carga moleculares

$$u(r, \omega_1, \omega_2) = u_{estruct}(r, \omega_1, \omega_2) + u_{multipolos}(r, \omega_1, \omega_2) \quad (4.34)$$

Los autores modelizan esta situación compleja asumiendo que las primeras pueden ser descritas mediante ciertas contribuciones de inducción entre nubes de carga con dependencia simplificada de las orientaciones y las segundas mediante un desarrollo en serie multipolar en el que toda la dependencia angular está contemplada mediante una doble serie de armónicos esféricos generalizados.

Otra etapa verdaderamente crucial de este modelo es la elección del sistema de referencia, el cual se asimila a un promedio orientacional simple (estrictamente a temperatura infinita al modo de Rowlinson y Pople) [Pople, 1954a, 1954b; Rowlinson, 1954, 1955], según el cual

$$u_0(r) = \langle u(r, \omega_1, \omega_2) \rangle_{\omega_1, \omega_2} = \frac{\iint u(r, \omega_1, \omega_2) d\omega_1 d\omega_2}{\iint d\omega_1 d\omega_2} = \frac{\iint u_{estruct}(r, \omega_1, \omega_2) d\omega_1 d\omega_2}{\iint d\omega_1 d\omega_2} \quad (4.35)$$

obteniendo un término completamente isotrópico que solo depende de la estructura molecular, puesto que resulta sencillo demostrar que el promedio orientacional de la serie multipolar se anula, aunque no lo hagan los promedios sobre las potencias sucesivas del mismo

$$\langle u_{multipolos}(r, \omega_1, \omega_2) \rangle_{\omega_1, \omega_2} = 0 \quad \langle u_{multipolos}^2(r, \omega_1, \omega_2) \rangle_{\omega_1, \omega_2} \neq 0 \quad (4.36)$$

Para implementar estas condiciones en una serie de perturbaciones, recurren al formalismo de Pople [Pople, 1954a, 1954b; Gray y Gubbins, 1984; Hansen y McDonalds, 2006], el cual resulta ser bastante cercano a una generalización de la teoría de Barker y Henderson, pero esta vez aplicada a fluidos con potencial de interacción dependiente de las orientaciones. Baste indicar que bajo estos condicionantes, la función de distribución radial es aproximada por

$$g(r, \omega_1, \omega_2) \simeq g_0(r) [1 - \beta u_p(r, \omega_1, \omega_2)] \quad (4.37)$$

y la serie perturbativa de la ec. 4.32, incluyendo términos de primer orden para las contribuciones estructurales y de hasta tercer orden para las multipolares, tendrá ahora los términos

$$a^{res} \simeq a_0 + a_1^{ind} + a_2^{multipolar} + a_3^{multipolar} \quad (4.38)$$

$$a_1 = \frac{1}{2} \beta \rho \int g_0(r) \langle u_p(r, \omega_1, \omega_2) \rangle_{\omega_1, \omega_2} d\vec{r} \quad (4.39)$$

$$a_2 = -\frac{1}{4} \beta^2 \rho \int g_0(r) \langle u_p^2(r, \omega_1, \omega_2) \rangle_{\omega_1, \omega_2} d\vec{r} \quad (4.40)$$

$$a_3 \sim \beta^3 \rho \int g_0(r) \langle u_p^3(r, \omega_1, \omega_2) \rangle_{\omega_1, \omega_2} d\vec{r} \quad (4.41)$$

haciéndose notar que el término perturbativo de primer orden, resulta ser nulo para las contribuciones multipolares, y que como ya hemos indicado, las contribuciones estructurales de primer orden se asimilan a un término de inducción (a_1^{ind}), diferente según la estructura molecular de partida.

El sistema de referencia, tampoco es tratado de manera individualizada en cada molécula, sino que constatada la semejanza entre los resultados de los promedios orientacionales de Rowlison con un potencial de Mie ($n, 6$), se recurre a la aproximación final [Gubbins y Twu; 1978a, 1978b]

$$a^{res} \simeq a_{LJ} + a_1^{Mie} + a_1^{ind} + a_2^{multipolar} + a_3^{multipolar} \quad (4.42)$$

$$a^{res} \simeq a_{HS} + a_1^{LJ} + a_2^{LJ} + a_1^{Mie} + a_1^{ind} + \frac{a_2^{multipolar}}{1 - a_3^{multipolar} / a_2^{multipolar}} \quad (4.43)$$

donde, el término de Lennard-Jones puede ser calculado a partir de alguna correlación empírica de datos de simulación [Gosman, 1969; Johnson et al, 1993; Adachi et al, 1988] o mediante una nueva serie perturbativa, esta vez con el sistema HS como referencia

$$a_{LJ} = a_{HS} + a_1^{LJ} + a_2^{LJ} \quad (4.44)$$

y la corrección para el potencial de Mie con exponente variable n , según una nueva serie perturbativa de tipo Rowlison, que toma como sistema de referencia el potencial de Lennard-Jones.

Las integrales que intervienen en los términos de inducción y multipolares, requieren un trabajoso proceso de parametrización para conseguir su analiticidad, lo cual contribuye al éxito final de esta ecuación de estado. Debe además recordarse que cada tipología molecular (lineal, tetraédrica, etc.) tiene unas determinadas componentes naturales de los momentos multipolares de alto orden (superiores al dipolo) y por tanto le corresponde una expresión característica de los términos multipolares y de inducción en la ec. 4.43. Los valores disponibles en la Tabla 4.2, pueden ayudar a comprender mejor esta situación.

El término a_{LJ} , correspondiente al sistema de referencia, requiere también de algunas puntualizaciones añadidas. En principio, la opción más sensata es la utilización de alguna de las parametrizaciones disponibles para tal fin [*Peters y Lichtenthaler, 1983; Nicolas et al, 1979; Adachi et al, 1988*], planteadas a partir de datos de simulación del sistema teórico. Alternativamente otros autores [*Gosman et al, 1969*] optan por utilizar parametrizaciones de datos reales correspondientes al argón, en la confianza de que pueda describir una mayor parte de las interacciones esféricas de cualquier molécula real.

Aun así, el problema práctico que cualquiera de las anteriores parametrizaciones conlleva, no es nada desdeñable, puesto que la *eos* de Gubbins-Gray resultante incluirá 50 ó 60 constantes empíricas (según los casos), y hasta cuatro parámetros característicos de cada sustancia (tamaño molecular, intensidad de interacción, exponente repulsivo y coeficiente de solapamiento), los cuales deberán obtenerse por ajuste a datos experimentales. Solo las supuestas ventajas obtenidas por una notable calidad de las predicciones podría justificar el trabajo práctico con una ecuación de tales características.

Tratando en buena medida de solventar este tipo de dificultades, también se recurre a describir el término a_{LJ} mediante alguno de las parametrizaciones disponibles para el desarrollo de Barker-Henderson, que al incluir un término analítico de esferas duras y un diámetro ajustable en función de la temperatura, cabe esperar que los términos correctores de primer y segundo orden sean de relativamente escasa influencia y las parametrizaciones resultantes, mucho más simples.

Entre las disponibles en la bibliografía quisiéramos destacar dos de ellas. La primera ha sido propuesta por Morris, Vimalchand y Donohue en el marco de su modelo *PSCT* (ver en epígrafes posteriores) [*Morris, Donohue, Vimalchand, 1987*]

$$a_{LJ} = a_{HS} + a_{BH-1} \left(1 - \frac{a_{BH-1}}{a_{BH-2}} \right)^{-1} \quad (4.45)$$

siendo a_{HS} la contribución correspondiente a un sistema de esferas duras, habitualmente expresada mediante la aproximación de Carnahan y Starling

$$a_{HS} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \quad \rightarrow \quad Z_{HS} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1-\eta)^3} \quad (4.46)$$

con los términos perturbativos

$$a_{BH-1} = \frac{1}{T^*} \sum_{j=1}^6 \frac{B_j}{\tilde{v}_d^j} \quad (4.47)$$

$$a_{BH-2} = \frac{1}{T^{*2}} \sum_{j=1}^4 \left[\frac{1}{2} \frac{C_{1j}}{\tilde{v}_d^j} + \frac{C_{2j}}{\tilde{v}_d^{(j+1)}} + \frac{1}{2} \frac{C_{3j}}{\tilde{v}_d^{(j+2)}} \right] \quad (4.48)$$

donde B_j y C_{ij} son un conjunto de constantes y \tilde{v}_d un volumen reducido, tal que

$$\tilde{v}_d = \frac{\sqrt{2}}{d^{*3}} \frac{1}{\rho^*} \quad (4.49)$$

siendo ρ^* la densidad reducida y d^* el diámetro reducido de la esfera equivalente

$$d^* = \frac{d}{\sigma} = \sum_{j=0}^4 a_j T^* \quad (4.50)$$

La segunda de las aproximaciones se debe a Cotterman y colaboradores, ha sido utilizada en el marco de muchas *eos SAFT* y toma la forma [Cotterman, Schwartz, Prausnitz, 1986]

$$a_{LJ} = a_{HS} + a_{BH-1} + a_{BH-2} \quad (4.51)$$

con

$$a_{BH-1} = \frac{1}{T^*} \sum_{j=1}^4 c_{1j} \tilde{\rho}^j \quad (4.52)$$

$$a_{BH-2} = \frac{1}{T^{*2}} \sum_{j=1}^4 c_{2j} \tilde{\rho}^j \quad (4.53)$$

siendo ahora la densidad reducida

$$\tilde{\rho} = \frac{d^{*3}}{\sqrt{2}} \rho^* \quad (4.54)$$

con un diámetro de esfera equivalente parametrizado como

$$d^* = \frac{d}{\sigma} = \frac{1 + a_1 T^*}{1 + a_2 T^* + a_3 T^{*2}} \quad (4.55)$$

Nosotros hemos comparados preliminarmente las aproximaciones de la ecs. 4.47-4.48 y 4.52-4.53 con datos de simulación, de las cuales se desprende que la función debida a Cotterman proporciona un mejor grado de aproximación a los datos teóricos del sistema $LJ(12,6)$, situación que no deja de ser sorprendente si tenemos en cuenta que para las ecs. 4.47-4.48 son necesarias 23 constantes de ajuste, mientras que para la ecs. 4.52-4.53 solo son necesarias 12 constantes. A lo largo de este capítulo, se analizará el comportamiento de varias *eos* que hacen uso de estas correlaciones, para reproducir datos de sustancias reales.

Ecuación de Miyano y Masuoka

La ecuación de estado de Miyano y Masuoka (1984), supuso en el momento de su desarrollo una interesante novedad en la forma de afrontar la utilización práctica de la teoría de perturbaciones *WCA* para ecuaciones de estado, que hasta ese momento permanecían centradas casi exclusivamente en el uso del modelo de Barker y Henderson con potenciales esféricos. Puede decirse que dos son las principales innovaciones de la expresión de Miyano y Masuoka:

Parametrizar completamente y con un alto grado de verosimilitud, la teoría de Week, Chandler y Andersen *WCA* para el potencial LJ , manteniendo en su diámetro efectivo de esfera dura, la característica dependencia simultánea con la densidad y la temperatura.

La parametrización, mantiene prácticamente íntegra la estructura de la *WCA* original, lo cual permite establecer ciertas modificaciones sobre el potencial del sistema y sobre la contribución relativa de los términos de perturbación. A la postre, esto permitirá extender los resultados originales desde un sistema teórico de Lennard-Jones, a moléculas reales no necesariamente esféricas, mediante alguna corrección semiempírica.

La ecuación de estado de Miyano-Masuoka es fácilmente expresada en términos de la energía libre residual mediante la suma de las contribuciones isotrópicas y anisotrópicas del potencial intermolecular [Miyano y Masuoka, 1984]

$$a = a_{iso} + a_{anis} \quad (4.56)$$

La parte isotrópica es inicialmente equivalente a la *WCA* para el potencial de Lennard-Jones, con su característica separación de potencial basada en la distancia del mínimo (r_m), tal y como ya fue planteado en la ec. 3.19, y se implementa mediante la llamada *Optimized Random Phase Approximation (ORPA)* [Andersen, Chandler y Weeks, 1972; Hansen y McDonald, 2006], la cual es igualmente parametrizada para incluir términos de tercer orden en temperatura. De esta forma, la contribución a_{iso} constará de los siguientes términos

$$a_{iso} = a_{HS} + a_{HTA} + a_{ORPA} \quad (4.57)$$

consistentes en una referencia de esferas duras (a_{HS}), un termino perturbativo de alta temperatura (a_{HTA}), característico de la WCA

$$a_{HTA} = \frac{1}{2} \beta \rho \int_{r_m}^{\infty} y_0(r) e^{-\beta u_0(r)} u_p(r) 4\pi r^2 dr \quad (4.58)$$

y los términos *ORPA*, de formulación más compleja, que pueden verse en la referencia original.

En una segunda etapa, la contribución isotrópica es generalizada para describir un potencial de Lennard-Jones modificado mediante la inclusión de dos constantes α y γ , que regulan respectivamente la influencia del término de referencia repulsivo (u_0) y el de perturbación (u_p)

$$u(r) = \alpha u_0(r) + \gamma u_p(r) \quad (4.59)$$

según el esquema típico de la WCA.

La constante α juega un interesante papel, ya que modifica la pendiente de la parte repulsiva del potencial, de manera semejante a como lo haría un cambio del exponente n en el potencial de Mie o en el parámetro x_s del potencial de Kihara. A diferencia del procedimiento seguido en la ecuación de Gubbins y Twu, en este caso no es necesario contemplar expresamente los cambios en el valor de α , ya que permanecen incluidos de forma natural en la definición de una temperatura reducida efectiva (T')

$$T' = \frac{T^*}{\alpha} = \frac{kT}{\alpha \varepsilon} \quad (4.60)$$

Aun así, el papel jugado por este parámetro α , permanece algo confuso en la referencia original, ya que tal y como se ha definido la separación de potencial, podría tener algún tipo de salto finito cuando $\alpha \neq \gamma$. En cualquier caso, los autores, en lugar de ajustar α para cada sustancia, los mantienen fijados a un valor óptimo encontrado para el CH_4 , ($\alpha = 3.511$), en la confianza de que este comportamiento repulsivo sea común para otras sustancias reales, que ya no serían estrictamente Lennard-Jones. Por el contrario, el parámetro γ relacionado con la profundidad del pozo de potencial, si lo consideran característico de cada sustancia, y además dependiente de la temperatura. En definitiva, llegados a este punto, la contribución isotrópica de la serie de la ec. 4.56, pasará a tener la forma equivalente

$$a_{iso} = a_{HS} + \gamma a_{HTA} + \gamma a_{ORPA} \quad (4.61)$$

El término anisotrópico presenta siempre una mayor dificultad intrínseca. Las alternativas rigurosas con tratamiento directo de las variables angulares, son prácticamente inabordables y los desarrollos en armónicos esféricos convergen lentamente, y en el mejor de los casos, requieren también una extensa parametrización como ya vimos en la ecuación de Gubbins y Twu. Por el contrario, Miyano opta por una vía más simple, aunque también muy simplificada. Es cierto que el término anisotrópico del potencial en la ec. 4.59, al ser sustituido en las correspondientes expresiones para la energía libre, proporcionará una contribución que también podría haber sido reproducida a partir de un cierto potencial isotrópico equivalente. Si bien este permanece indeterminado, cabe esperar que en cada molécula, este sea cercano, y en general más pequeño, al potencial de referencia $u_0(r)$ que constituye el principal representante de la interacción molecular. Los autores simplifican aun más este planteamiento, admitiendo que esta contribución solo afecta a los términos de alto orden, en este caso los que derivan de la aproximación *ORPA*, de forma que podamos aproximar

$$a_{anis} \simeq \delta a_{ORPA} \quad (4.62)$$

donde δ es una cierta constante característica de cada sustancia y, en el fondo, de su geometría. Finalmente, bajo el planteamiento de Miyano y Masuoka la serie perturbativa para la energía libre en moléculas reales, es escrita como

$$a = a_{HS} + \gamma a_{HTA} + (1 + \delta) a_{ORPA} \quad (4.63)$$

La ecuación de estado de Miyano es planteada en función de tres parámetros ajustables: la intensidad de interacción (ε/k), el diámetro molecular (r_m) y el parámetro de forma (δ). Su definición completa podemos verla en el *Apéndice D.6*. Cada uno de los términos puede calcularse de forma analítica mediante una buena cantidad de funciones empíricas, con un total de 63 constantes. Es por tanto una ecuación complicada de escribir y lenta de utilizar en los cálculos, especialmente el cálculo del diámetro de esfera dura equivalente, dependiente de la temperatura y del factor de empaquetamiento (η), que también dependen del mismo diámetro, lo cual nos obliga a resolverlo mediante un cálculo iterativo. La complejidad del término *HTA*, dificulta también la posibilidad de calcular de una forma compacta su derivada con respecto a la densidad para obtener el factor de compresibilidad. Si bien el software *Matemática* es capaz de afrontar airoosamente esta situación, con lenguajes de programación no simbólica, la derivación numérica de la energía libre, es casi obligada, con la consiguiente pérdida de exactitud. Pese a todo, la expectativa de que ofrezca buenos resultados en la predicción de datos experimentales, resulta lo suficientemente alta para que sea incluida en este estudio comparativo. En epígrafes posteriores analizaremos su verdadero alcance, particularmente la posibilidad de relacionar todas las contribuciones anisotrópicas con las isotrópicas mediante una simple constante δ .

4.5.3 Teorías van der Waals generalizadas

La llamada función de partición (Q) es un concepto que tiene su origen en la Mecánica Estadística cuántica y establece un puente de unión entre el mundo de las propiedades moleculares y el de conceptos macroscópicos propios de la termodinámica. El conocimiento pleno de la función de partición es, en principio, garantía de poder determinar completamente la termodinámica del sistema, a partir de la relación directa con la energía libre en el colectivo Canónico

$$A = -kT \ln Q_{NVT} \quad (4.64)$$

Sería por tanto de gran interés disponer de métodos matemáticos para determinar su valor en un sistema dado. Tendríamos así un procedimiento alternativo a las teorías de perturbaciones, o a las de funciones de distribución, cualquiera de ellas tampoco exentas de dificultades prácticas. Pese a la potencia intrínseca de este planteamiento, en la práctica, la función de partición para un colectivo de partículas interaccionantes, resulta muy difícil de calcular, tanto en su versión cuántica, como en la semi-clásica, algo más simplificada. Esta última, dentro de las condiciones fijadas por un colectivo Canónico, corresponde a [McQuarrie, 2000]

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta H(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (4.65)$$

donde $H(p, r)$ es el hamiltoniano total del sistema, que para el tipo de comportamiento exhibido por las moléculas, podría ser razonablemente separado en contribuciones cinéticas y configuracionales

$$\begin{aligned} H(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= T(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) + U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \\ &= T_t(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) + T_{rv}(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) + U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \end{aligned} \quad (4.66)$$

siendo T_t la contribución cinética traslacional, T_{rv} las contribuciones acopladas de rotación y vibración y finalmente U , la contribución de las interacciones intermoleculares. El resultado de esta separación es que la función de partición puede ser a su vez factorizada en los términos

$$Q_{NVT} = \frac{q^N}{h^{3N} N!} = \frac{1}{N!} q_t^N q_{rv}^N Z_N \quad (4.67)$$

El término q_t asociado a la traslación es el más fácilmente calculable, y toma la forma analítica

$$q_t(T) = \frac{1}{\Lambda^3} = \left(\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} \right)^3 \quad (4.68)$$

siendo Λ conocido como *longitud de onda térmica*, con dependencia exclusiva de la temperatura. Para el término roto-vibracional q_{rv} , la situación es algo más complicada ya que requiere un análisis particular para cada tipología molecular. Con carácter general puede concluirse que en moléculas relativamente simples como diatómicas y triatómicas lineales, el término q_{rv} está desacoplado y es posible obtener sendas expresiones analíticas para q_r y q_v , observándose también una dependencia exclusiva con la temperatura. Finalmente, el término Z_N dependiente de las posiciones y del potencial intermolecular, en general no admite una integración formal

$$Z_N = \int \dots \int e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (4.69)$$

y tan solo en el caso límite de comportamiento ideal, donde las interacciones son despreciables, tendríamos

$$\lim_{U \rightarrow 0} Z_N = \int \dots \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = V^N \quad (4.70)$$

que transformaría la ec. 4.67 en

$$Q_{NVT}^{id} = \frac{V^N}{N!} = \frac{q_{rv}^N}{\Lambda^{3N}} \quad (4.71)$$

Para la termodinámica estadística de sistemas de partículas interaccionantes, la auténtica dificultad es por tanto la referida al cálculo de la integral de configuración Z_N , ya que el enorme número de configuraciones accesibles por las moléculas, invalida cualquier intento de cálculo pormenorizado, ni siquiera con los potenciales realistas más simples. Más aún, el análisis profundo del problema nos haría comprender que en moléculas grandes y complejas, sujetas a cambios conformacionales, los movimientos rotación estarán fuertemente impedidos por barreras de potencial, que en definitiva serán debidas a la presencia de otras moléculas a su alrededor. Cabe suponer, aunque en menor medida, que este mismo argumento puede ser aplicado a los movimientos de vibración. Esto supondría invalidar de raíz la separación del Hamiltoniano presentada en la ec. 4.66 ya que ciertos movimientos internos que interpretábamos como exclusivamente dependientes de los momentos, pueden también tener una cierta contribución del entorno molecular, y por tanto de las interacciones. Incluso en moléculas con fuertes interacciones, sobre todo si son polares y por tanto direccionales, tampoco podremos considerar que cualquiera de los movimientos moleculares sea estrictamente independiente de las interacciones (intra e inter moleculares). En todos estos casos, por otra parte frecuentes y de importancia práctica, no puede avanzarse mucho por el camino canónico, el cual concluye casi en el mismo punto de partida.

Manteniéndonos dentro del formalismo termoestadístico de la función de partición, la clave para mejorar esta mala perspectiva fue proporcionada en 1972, por Vera y Prausnitz [*Prausnitz, Lichtenthaler y de Azebedo, 2000; Vera y Prausnitz, 1972*]. Según su modelo, se asume que la función de partición puede ser siempre factorizada en contribuciones independientes, dotándolas de un cierto carácter efectivo que compense las limitaciones de partida. De esta forma, la función de partición canónica, aun en los casos más complejos, podría ser siempre expresada como

$$Q_{NVT} = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} q_{rv}^N(T, V) Z_N(T, V) \quad (4.72)$$

donde a su vez la integral de configuración se factoriza en contribuciones repulsivas, básicamente dependientes de la densidad, y atractivas, dependientes tanto de densidad como de la temperatura

$$Z_N = q_{rep}^N(V) q_{att}^N(T, V) \quad (4.73)$$

Para las roto-vibracionales, asumiendo tácitamente la imposibilidad de desacoplar los movimientos de rotación y vibración con las interacciones intermoleculares, Vera y Prausnitz plantean una factorización con dos nuevas contribuciones, una de carácter interno q_{int} , asimilable básicamente a movimientos de pequeña amplitud y alta frecuencia (vibración), con dependencia estricta de la temperatura, y otra contribución externa q_{ext} relacionada con movimientos de mayor amplitud pero de relativamente baja frecuencia (rotación), y que suponen algún tipo de interacción con las moléculas colindantes, y que en un modelo de campo medio, forzosamente dependerá también de la densidad. Tendremos así

$$q_{rv}(T, V) = q_{ext}(T) q_{int}(T, V) \quad (4.74)$$

y de forma global para la función de partición

$$Q_{NVT} = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} q_{ext}(T)^N q_{int}(T, V)^N q_{rep}^N(V) q_{att}^N(T, V) \quad (4.75)$$

La principal justificación que puede aportarse para admitir tal separación es la adecuada elección de la funcionalidad asignada a cada uno de los términos, de forma tal que los resultados finales sean suficientemente próximos a la realidad. Este es el origen de las llamadas *Teorías van der Waals generalizadas* (GvdW), que han proporcionado en sus múltiples variantes, importantes avances en el campo de las ecuaciones de estado durante los últimos 30 años. Concretando algo más, la primera formulación de Vera y Prausnitz [*Vera y Prausnitz, 1972*] consistió en asignar las siguientes funcionalidades a las contribuciones repulsivas y atractivas

$$q_{rep}(V) = \frac{V_f}{V} \quad q_{att}(T, V) = \exp\left(-\frac{\Phi}{2kT}\right) \quad (4.76)$$

donde V_f es el llamado *volumen libre* de un empaquetamiento de esferas (volumen físico accesible por cada molécula) y Φ la energía de interacción atractiva entre partículas. A partir de ellas, la ec. 4.75 podría ser de nuevo transformada en

$$Q_{GvdW} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3}\right)^N \left(\frac{V_f}{V}\right)^N q_{int}^N(T) q_{ext}^N(V) \left[\exp\left(-\frac{\Phi}{2kT}\right)\right]^N \quad (4.77)$$

Prigogine, había sido ya el primero en proponer un método aproximado para contemplar la influencia de las contribuciones externas a los movimientos roto-vibracionales en grandes cadenas moleculares. Para comprender su planteamiento, comencemos por considerar dos ejemplos abstractos [Prigogine, 1957]:

- Una cadena rígida formada por r segmentos, los cuales tienen fijadas todas las distancias y ángulos de enlace, así como los de torsión. La cadena en su conjunto se comporta como una estructura rígida, que tiene tres grados de libertad traslacionales y hasta tres más (si no es lineal) como grados rotacionales o externos.
- Una cadena semejante a la anterior pero ahora entendida como completamente flexible, es decir sin ninguna restricción en los parámetros de enlace. Sigue habiendo 3 grados de libertad traslacionales pero ahora, cada segmento tiene 3 grados de libertad rotovibracionales y en su conjunto la cadena infinitamente flexible tendrá $3r$ grados de libertad externos.

Por tanto, en un caso de cadena real, intermedia entre los dos extremos anteriores, el número de grados de libertad externos de la molécula serán $3c$, donde c es una cantidad comprendida entre los extremos $1 \leq c \leq r$. Sobre esta idea Prigogine avanzó una hipótesis más radical, que fue posteriormente revisada [Beret y Prausnitz, 1995] tal es que los grados de libertad externos de una molécula pudieran ser equiparables a una cierta cantidad de grados traslacionales efectivos

$$c \geq 1 \Rightarrow q_{ext}(V) \simeq \left(\frac{V_f}{\Lambda^3}\right)^{c-1} \quad (4.78)$$

lo cual, según la ec. 4.77, se traduce en la función de partición

$$Q_{GvdW} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3}\right)^N \left(\frac{V_f^{HS}}{V}\right)^{Nc} q_{int}^N(T) \exp\left(-\frac{N\Phi}{2kT}\right) \quad (4.79)$$

Pudo así deducir una ecuación de estado, aplicable a moléculas grandes y flexibles, situadas en las condiciones de alta densidad típicas de los líquidos. Su esquema es plenamente coincidente con un desarrollo de perturbaciones para moléculas esféricas que es ampliado a su integración en cadenas flexibles mediante la introducción de un parámetro c , a determinar en cada caso particular. Veremos en epígrafes posteriores que esta misma idea es esencialmente compartida por otro de los más exitosos desarrollos recientes para el estudio de moléculas complejas, la *Teoría de Perturbaciones Termodinámica (TPT)* y su formulación particular de tipo *SAFT*.

El modelo *GvdW* es básicamente abierto, puesto que deja abierta la funcionalidad asignable al volumen libre (V_f) y a la energía de interacción atractiva (Φ). Puesto que no son cuestiones que tengan respuestas unívocas, es a partir de aquí donde se abre todo un abanico de posibles alternativas, que en definitiva darán lugar a multitud de ecuaciones de estados, todas ellas con el apelativo *GvdW*. Aun así, y a diferencia de las ecuaciones cúbicas de van der Waals, en todos las *eos GvdW* se hace un importante esfuerzo por mantener la coherencia con los principios físicos conocidos para la termoestadística, así como para formular las ecuaciones resultantes en base a conceptos físicos reconocibles y a expresiones matemáticas que directamente recuerdan a formalismos teóricos más rigurosos. Solo aquellas expresiones que se encuentran al límite del conocimiento práctico o que suponen una complejidad de cálculo no deseable para un uso multidisciplinar, son finalmente parametrizadas de forma libre.

Este conjunto de ecuaciones ha supuesto importantes avances en el estudio de fluidos, tanto de aquellos constituidos por moléculas sencillas como los que corresponden a grandes cadenas, incluso a verdaderos polímeros. Su principal ventaja radica en la sencillez de cálculo, ofreciendo predicciones de datos termodinámicos que comienzan a ser de calidad cercana a las siempre más complicadas y computacionalmente exigentes, teorías de perturbaciones. En este orden de cosas, particularmente relevantes han sido las ecuaciones *BACK* [Chen y Kreglewski, 1977], Deiters [Deiters, 1981a, 1981b], cadenas de rotores (*COR*) [Chien et al, 1983] y toda la familia de ecuaciones asociada a la *teoría de cadenas rígidas perturbadas (PHCT)* [Donohue y Vimalchand, 1988].

La ecuación de estado propuesta por Deiters, parte formalmente de la ecuación de presión para una sistema de pozo cuadrado, la cual es generalizada de una forma semiempírica para reproducir el comportamiento de sustancias reales, en principio no polares. Es una ecuación relativamente simple, con tres parámetros ajustables, incluido el número de grados de libertad efectivos (c), por lo que puede ser inmediatamente relacionada con una estructura de tipo *GvdW*. Su comportamiento práctico es razonablemente bueno, en general mejor que la *BACK* que posee una estructura algo semejante, pero su difusión ha sido más restringida que esta.

El modelo *COR*, ha constituido también otro interesante intento de mejorar el comportamiento de los modelos *GvdW*, esta vez mediante la consideración de cadenas constituidas por dímeros (un rotor de 2 átomos), las cuales son relacionadas semiempíricamente con modelos de cuerpos convexos duros. Pese a lo novedoso de la idea inicial, el alcance práctico solo parece ser razonablemente bueno cuando se utilizan ciertas correlaciones empíricas, bastante farragosas, para la contribución atractiva [Twu, 1987], que en el fondo absorben deficiencias de otras contribuciones a la ecuación de estado. Al resto de las *eos* mencionadas, les dedicaremos a continuación, una atención individualizada.

Ecuación BACK

En 1975 Chen y Kreglewski, establecieron un primer conjunto de modificaciones sobre la idea original de la *GvdW*. El resultado de estas modificaciones pasaría a plasmarse en una nueva ecuación de estado que habitualmente es mencionada en la bibliografía por el acrónimo *BACK*, en referencia a las contribuciones de cuatro autores: Boublik, Alder, Chen y Kreglewski. El punto de partida es que el término repulsivo en una ecuación *GdvW*, ecs. 4.75 y 4.76, puede ser adecuadamente representado por un modelo de *cuerpos convexos duros (HCB)*, ya que en él se recogen simultáneamente, no solo la interacción repulsiva de corto alcance, sino también la anisotropía de forma, que condiciona el comportamiento de los movimientos roto-vibracionales [Chen y Kreglewski, 1977]. De esta forma

$$\left(\frac{V_f}{V}\right) q_{ext}^N(V) = \left(\frac{V_f^{HCB}}{V}\right) \quad (4.80)$$

o lo que es equivalente

$$Z_{rep} \equiv Z_{HCB} \quad (4.81)$$

Encontrar una ecuación de estado exacta para reproducir el comportamiento de un sistema *HCB*, ha sido una cuestión intensamente estudiada desde la década de los 70 del pasado siglo. Boublik ha propuesto diversas *eos* que pueden reproducir, con razonable aproximación, los datos de simulación disponibles al menos para determinados tipos de *HCB* [Boublik *et al.*, 1983], principalmente esfero-cilindros. En concreto, Chen y Kreglewski utilizan la expresión

$$Z_{HCB} = \frac{1 + (3\alpha - 2)\eta + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)\eta^2 - \alpha^2\eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (4.82)$$

donde η es el factor de empaquetamiento, está definido por

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3 \quad (4.83)$$

siendo ρ la densidad en número de partículas y σ el diámetro de la esfera equivalente al cuerpo convexo. En la ec. 4.82 aparece también el término α , un parámetro definido para medir el grado de alejamiento con respecto a la esfericidad, de un determinado cuerpo convexo. Observando esta expresión, no es difícil darse cuenta que el papel jugado por la constante c en la *GvdW* original, pasa ahora en la *BACK* a estar desempeñado por α , parámetro que determina la asimetría de forma de una molécula real.

Para determinar el diámetro de la esfera dura equivalente o tamaño efectivo de la molécula, siguen inicialmente la conocida expresión de Barker y Henderson [Barker y Henderson, 1967] para un desarrollo de perturbaciones, ec. 3.15, pero la someten a un intenso proceso de transformación, en busca de un mejor comportamiento “efectivo” de este diámetro. Para ello admiten que el potencial intramolecular puede ser descrito a través de un pozo cuadrado atractivo más un escalón de repulsión finita a corta distancia. Siguiendo los ya conocidos planteamientos de Rowlinson y su argumentación sobre promedios orientacionales de las moléculas que nos llevaría a considerar una disminución de la intensidad de interacción promedio al elevar la temperatura [Rowlinson y Watson, 1969], Chen y Kreglewski admiten una dependencia efectiva de la profundidad del pozo de potencial con la temperatura, del tipo

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left(1 + \frac{\theta}{kT} \right) \quad (4.84)$$

La parte atractiva de la ecuación de estado, requiere también una atención especial. Más allá de un planteamiento perturbativo de esferas interaccionantes, basado en los habituales desarrollos *BH* y *WCA*, que en aquella época eran todavía difíciles de abordar analíticamente, los autores enfocan el problema por una vía alternativa. Para el potencial *SW*, una amplia variedad de *eos* habían sido ya planteadas, desde las casi coetáneas y formalmente rigurosas [Henderson, Madden y Fitts, 1976; Henderson, Scalise, Smith, 1980; de Lonngi y del Río, 1985] a otras analíticas y más simplificadas [Alder, Young y Mark, 1972; Ponce y Renon, 1976; Barker y Henderson, 1976]. Más cerca de la actualidad, una amplia colección de propuestas, han sido orientadas sobre todo al desarrollo de nuevas *eos* tipo *SAFT*, basadas en modelos simplificados de números de coordinación efectivos [Lee, Lombardo y Sandler, 1985; Nasrifar y Jalali, 2003] y perturbaciones de *BH* [Yuste y Santos, 1994; Acebedo y Santos, 2001]. Para la parte atractiva de la *eos BACK*, se asume la propuesta de Alder, una correlación empírica de los datos de simulación para el sistema *SW*, mediante una doble serie polinómica de la forma

$$\left(\frac{A}{NkT} \right)_{att} = \sum_{n=1}^4 \sum_{m=1}^{m_n} D_{nm} T^{*(-n)} \rho^{*m} \quad (4.85)$$

si bien, Chen y Kreglewski, recalculan el valor de los coeficientes para describir con la *eos BACK*, los datos termodinámicos del argón, una molécula esférica y real, en la confianza de que pudieran reproducir mejor la contribución atractiva de otras sustancias reales más complejas.

La ecuación *BACK* contiene finalmente tres parámetros sin determinar, y cuyo valor debe ser una vez más calculado mediante ajuste a los datos experimentales de cada sustancia real. Estos son, la intensidad de interacción (u^0/k), el volumen molecular (v^{00}) y el parámetro de forma (α). Más detalles sobre su formulación detallada, pueden encontrarse en el Apéndice D.2.

Teoría de cadenas perturbadas

En 1975, Beret, Donohue y Prausnitz, retomaron las ideas de Prigogine para desarrollar un nuevo concepto de ecuación de estado, apta para describir desde moléculas simples, hasta grandes cadenas moleculares, basado en el esquema GvdW. La propuesta de [Beret y Prausnitz, 1975] para relacionar las contribuciones roto-vibracionales con la contribución repulsiva, ec. 4.79, conlleva la función de partición

$$Q_{GvdW} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^N \left(\frac{V_f^{HS}}{V} \right)^{N_c} q_{int}^N(T) \left[\exp \left(-\frac{\Phi}{2kT} \right) \right]^N \quad (4.86)$$

que da lugar a la expresión para la energía libre residual

$$\frac{A^{res}}{NkT} = -1 - \frac{1}{N} \ln q_{int}(T) - c \ln \left(\frac{V_f^{HS}}{V} \right) + \frac{\Phi}{2kT} \quad (4.87)$$

y al factor de compresibilidad

$$Z = 1 + \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{A^{res}}{NkT} \right) = 1 - c \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\ln \left(\frac{V_f^{HS}}{V} \right) \right] + \frac{1}{2kT} \rho \frac{\partial \Phi}{\partial \rho} \quad (4.88)$$

que puede ponerse de forma compacta como

$$Z = 1 + c Z_{rep} + Z_{att} \quad (4.89)$$

Sobre esta propuesta inicial, pronto se planteó alguna variación con la misma carga semi-empírica que la inicial. Básicamente extendía el efecto de los grados de libertad efectivos para las interacciones repulsivas, también a las atractivas, de forma que la ec. 4.86, pasaría a ser [Beret y Prausnitz, 1975; Donohue y Prausnitz, 1978]

$$Q_{GvdW} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^N \left(\frac{V_f^{HS}}{V} \right)^{N_c} q_{int}^N(T) \left[\exp \left(-\frac{\Phi}{2kT} \right) \right]^{N_c} \quad (4.90)$$

que se traduce en la ecuación

$$Z = 1 + c (Z_{rep} + Z_{att}) \quad (4.91)$$

tal vez la forma más habitual de presentar esta familia de ecuaciones de estado. Aun así, vaya por delante que los análisis que hemos realizado con diversas sustancias reales, no parecen mostrar una significativa diferencia de comportamiento entre las ecs. 4.89 y 4.91, al menos para moléculas simples. En cadenas moleculares, ya no resulta a priori descartable que los grados de libertad internos, también tengan cierta influencia en el término atractivo, y la ec. 4.91 pueda resultar más ventajosa.

> Modelo de cadena rígida perturbada

La primera formulación de esta ecuación de estado es conocida como *teoría de cadena rígida perturbada (PHCT)*, partiendo de la contribución repulsiva más sencilla, la correspondiente a un sistema de esferas duras, obtenida a partir de la bien conocida y verificada expresión de Carnahan y Starling para el volumen libre

$$\ln \left(\frac{V_f^{HS}}{V} \right) = - \int_0^\eta (Z_{HS} - 1) \frac{d\eta}{\eta} \quad \rightarrow \quad \frac{V_f^{HS}}{V} = \exp \left[\frac{(3\eta^2 - 4\eta)}{(1-\eta)^2} \right] \quad (4.92)$$

Para el factor de empaquetamiento (η), la elección es bastante drástica, ya que queda definido por

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho^* = \frac{\pi}{6} \sqrt{2} v^* \rho \quad (4.93)$$

con un volumen molecular v^* , al que no se le dota de ninguna dependencia con la temperatura. Para la contribución atractiva, se elige el mismo modelo de correlación descrito en la *eos BACK*, ec. 4.85.

> Modelo de cadena blanda perturbada

El siguiente paso lógico en el desarrollo de la *PHCT*, es extender sus planteamientos a potenciales más realistas, tales como el de Lennard-Jones. En definitiva se trata de considerar una interacción basada en un *núcleo blando*, que mejore el comportamiento de la *eos* en condiciones de baja temperatura. Con este planteamiento se desarrolló la llamada *teoría de cadena blanda perturbada (PSCT)* [Morris, Donohue y Vimalchand, 1987]. A diferencia de la *PHCT* original, esta nueva ecuación de estado, está basada en un verdadero formalismo de perturbaciones, en concreto el de Barker y Henderson, aunque modificado con las mismas consideraciones de una *GvdW*. El término repulsivo será igualmente de esferas duras, pero ahora de diámetro dependiente con la temperatura y el atractivo derivará de la serie

$$\frac{A_{att}}{NkT} = \left(\frac{A_{HS}}{NkT} \right) + \left(\frac{A_1^{LJ}}{NkT} \right) + \left(\frac{A_2^{LJ}}{NkT} \right) + \dots \quad (4.94)$$

La parametrización analítica de los últimos dos términos, se realizó originalmente mediante las expresiones que ya presentamos en las ecs. 4.47 y 4.48, si bien, como allí se justificó, la parametrización de Cotterman (ecs. 4.52 y 4.53) parece tener algunas ventajas, y es finalmente con esta versión con la que nosotros hemos trabajado. La definición completa de la *PSCT* se encuentra recogida en el *Apéndice D.3*.

> Modelo de cadena anisotrópica perturbada

Aun cabe plantearse un grado más de refinamiento en esta secuencia lógica, tal es el añadir correcciones multipolares para describir interacciones más allá de las puramente dispersivas, las cuales pueden aportar en algunas circunstancias una contribución no desdeñable. En 1985, los mismos autores de la *PSCT*, modificaron su anterior versión de la *eos* para contemplar este tipo de interacciones mediante el desarrollo en armónicos esféricos que ya había sido propuesto por Gray y Gubbins y que fue llevado a la práctica, mediante expresiones analíticas parametrizadas de la energía libre [Gray y Gubbins, 1984; Gubbins y Twu, 1978].

Tras plantear una factorización de tipo *GvdW* para la función de partición, la contribución atractiva es a su vez dividida dos contribuciones, una isotrópica y otra anisotrópica [Vimalchand y Donohue 1985; Vimalchand, Celmins y Donohue 1986]

$$\Phi = \Phi_{iso} + \Phi_{anis} \quad (4.95)$$

Llegando a la serie de perturbaciones

$$\frac{A^{res}}{NkT} = c \left(\frac{A_{rep}}{NkT} \right) + c \left[\left(\frac{A_1^{iso}}{NkT} \right) + \left(\frac{A_2^{iso}}{NkT} \right) + \dots \right] + c \left[\left(\frac{A_2^{anis}}{NkT} \right) + \left(\frac{A_3^{anis}}{NkT} \right) + \dots \right] \quad (4.96)$$

$$\frac{A^{res}}{NkT} = \left(\frac{A}{NkT} \right)_{PSCT} + c \left[\left(\frac{A_2^{anis}}{NkT} \right) + \left(\frac{A_3^{anis}}{NkT} \right) + \dots \right] \quad (4.97)$$

conocida como *teoría de cadena anisotrópica perturbada (PACT)*, la cual resulta hacerse de nuevo idéntica a la *PSCT* en ausencia de momentos multipolares en la molécula. Obsérvese sin embargo que en el otro límite natural, aquel en el que se consideran moléculas esféricas y por tanto $c = 1$, los resultados ya no son estrictamente coincidentes con la *eos* de Gubbins y Twu. Conviene puntualizar

que estos últimos autores formulan su ecuación para un potencial de tipo Mie, por tanto con tres parámetros ajustables (ε , σ , n), mientras que en la *PACT*, el exponente $n = 12$ permanece fijado en el caso estricto Lennard-Jones, y se mantiene de esa forma el número de parámetros (ε , v^* , c). De nuevo en el *Apéndice D.3* encontraremos una descripción detallada de todos los términos que intervienen en estas tres ecuaciones de estado.

4.6 Predicción teórica del diagrama de fases de sustancias reales con ecuaciones de estado

El objetivo de este epígrafe es tratar de evaluar comparativamente algunas de las ecuaciones de estado que hemos presentado con anterioridad, aplicadas a moléculas sencillas y no polares. Los resultados obtenidos serán comparados con los correspondientes a la ecuación de estado que proponemos para el sistema Kihara, y otros potenciales análogos, todas ellas desarrolladas a partir del modelo perturbativo de Tang y Lu. En un capítulo posterior, este análisis se extenderá también a ecuaciones de estado aptas para describir alcanos lineales.

Como ya se indicó, en la fase preliminar de esta tesis, se estudió el comportamiento de al menos 30 de estas ecuaciones de estado y de numerosas variantes de las mismas [*Palanco, 2005*]. En aras de una mayor simplificación, presentaremos aquí solo los resultados de los modelos más representativos, bien por calidad de los resultados o por la amplia implantación que se deduce del número de citas bibliográficas. En definitiva, los casos considerados son aquellos que figuran en la Tabla 4.5.

El estudio realizado consistió en ajustar con cada ecuación de estado, los datos experimentales de 6 sustancias. En una primera etapa se ajustaron datos de condiciones supercríticas y en una segunda, el conjunto de datos disponibles, incluyendo valores de baja temperatura y del equilibrio líquido-vapor. Con el conjunto de parámetros optimizado, se hace una predicción de los datos experimentales y específicamente de la curva de coexistencia, que es obtenida resolviendo numéricamente las condiciones de equilibrio termodinámico (igualdad de temperaturas, presiones y potencial químico de las fases). Las desviaciones obtenidas con cada *eos* para cada sustancia, son promediadas entre sí, obteniendo de esta manera una estimación del comportamiento conjunto de la ecuación de estado en el conjunto de moléculas. Los resultados se muestran en la Tabla 4.6.

4.6.1 Análisis del comportamiento predictivo de las ecuaciones de estado

Detallaremos a continuación las principales conclusiones y comportamientos característicos de las ecuaciones de estado analizadas, buscando obtener indicios consolidados sobre cuales podrían ser las

líneas maestras o el formalismo teórico adecuado para el desarrollo de nuevas ecuaciones de estado para sustancias simples, y en definitiva para las contribuciones de segmento en *eos* específicamente diseñadas para cadenas moleculares. Vaya por delante que una revisión de las desviaciones ofrecidas en la Tabla 4.6, muestran claramente el ventajoso comportamiento global de las *eos* de Kihara y Mie que proponemos, sobre el resto de ecuaciones de estado, en casi todos los aspectos analizados.

Ecuaciones de estado para Lennard-Jones

Quizás la primera y más evidentes de las conclusiones que podemos obtener es que una *eos* basada estrictamente en un potencial de Lennard-Jones, con tan solo dos parámetros ajustables, no es capaz de reproducir los datos termodinámicos de sustancias reales cuando el estudio se extiende a condiciones de presión suficientemente amplias. Resulta casi indistinta la posibilidad de describir el sistema *LJ* mediante un desarrollo algo más complejo, como el derivado del modelo de Tang y Lu (*eos LJ-1*), o mediante una simple parametrización de 9 coeficientes como es la de Cotterman et al. (*eos LJ-2*), incluso aunque ya se ha comprobado que la primera opción es sin duda mucho mejor que la segunda para reproducir los datos estrictos de simulación del sistema *LJ*. Parece comprobarse una vez más la pertinaz necesidad de dotar al potencial intermolecular de una mayor flexibilidad que la aportada por el potencial de Lennard-Jones, cuyas ramas atractiva y repulsiva, se encuentran ligadas de manera prefijada. Quizás pueden verse ahora con una mayor perspectiva los infructuosos intentos realizados en las décadas de los 70 y 80 del pasado siglo, para describir el comportamiento de sustancias reales simples mediante ecuaciones de estado perturbativas, como la de *BH* y la *WCA*, que unían al deficiente comportamiento estructural de los modelos teóricos, la inadecuación del potencial intramolecular. Tan solo en moléculas esféricas, como gases nobles, metano y nitrógeno, pudieron obtenerse resultados verosímiles en algunas regiones del diagrama de fases.

Ecuación de estado BACK

La ecuación *BACK*, que ha gozado tradicionalmente de un gran prestigio, a juzgar por la elevada cantidad de referencias bibliográficas que la citan y por el alto número de ecuaciones de estado que posteriormente han hecho uso de sus planteamientos, es sorprendentemente la menos destacable, siempre dentro del grupo final de *eos* que hemos seleccionado, ya que en cualquier caso, se comporta notablemente mejor que las *eos* de tipo cúbico. Puede decirse al menos que, la *eos BACK* reproduce más que cualitativamente bien, el diagrama de fases completo de los fluidos reales analizados. Aun así, resulta evidente que no puede ser considerada como una solución definitiva, confirmando una vez más que la simplicidad y excesiva simplificación del planteamiento de partida, en cuando a potencial de interacción y estructura de la *eos*, no puede ser bien compensada con una parametrización de términos, aun cuando esta se base en reproducir datos de sustancias reales. Por otra parte, recurre a datos experimentales identificadores de cada sustancia real, como el siempre misterioso factor acéntrico, cuya justificación es arbitraria. En concreto es el parámetro θ de la *BACK-1* (ec. 4.84), que regula la influencia que tiene la temperatura sobre la intensidad de la interacción intermolecular, el que se hace dependiente del factor acéntrico. Esta dependencia es desde luego bastante afortunada. Por nuestra parte, hemos verificado el comportamiento de la *BACK-1* cuando este parámetro es fijado

a un valor constante, tomado como promedio único para todas las moléculas, a la que hemos llamado *BACK-2*, observándose una pérdida neta en la capacidad predictiva. Este hecho nos hace reflexionar sobre la trascendencia que puede tener este planteamiento ($\theta = \text{cte}$), ya que ha sido utilizado en numerosas ecuaciones de estado tipo *SAFT*, tales como [Huang y Radosz, 1990; Chen y Mi, 2001; Sadowski, 1998], ampliamente difundidas, y que podrían adolecer de esta deficiencia de base.

Se pone así de manifiesto la necesidad de dotar a la ecuación de estado de una adecuada influencia con la geometría molecular, que tal como reflejan diversos estudios teóricos [Vesely, 1982; Johnson y Shaw, 1985] se traducen en un mayor rango de variación de la profundidad del pozo de potencial (ε) a medida que aumenta la anisotropía estructural de la molécula y paralelamente, en una disminución de ε a medida que aumenta la temperatura, tal como se refleja fenomenológicamente en la ec. 4.84. Estos estudios también indican que el diámetro aparente del centro de interacción (σ), debe aumentar con la temperatura y la anisotropía, algo que no se ve reflejado en ninguna de estas ecuaciones de estado.

Ecuación de estado *PSCT*

Un comportamiento casi parejo a la *BACK*, es el ofrecido por la *PSCT*, tal vez la formulación más extendida de los modelos de cadena perturbada. En su momento supuso un avance significativo, al extender las ideas básicas de los modelos *GvdW*, hasta entonces aplicados a una cadena de esferas duras con potencial de pozo cuadrado en los segmentos, hacia potenciales con visos más realistas, como el de Lennard-Jones. Aun así la mejora de comportamiento con respecto a la *BACK-1*, ambas con 3 parámetros ajustables, es muy pequeña, a excepción quizás de la región de coexistencia, donde la *PSCT* se comporta excepcionalmente bien.

Parece claro que, salvo matices que puedan quedar enmascarados en las contribuciones atractivas, el uso de un parámetro c relacionado con el difuso concepto de los grados de libertad internos, es más o menos equivalente al uso del parámetro α de cuerpos convexos, al menos en pequeñas moléculas rígidas. Sí cabe hacer notar a favor de la *PSCT* su razonable capacidad para predecir el equilibrio líquido-vapor, mucho mejor que la *BACK-1*, que se comporta bastante mal en moléculas como CF_4 y CO_2 .

nomenclatura eos	potencial	parámetros ajustables	desarrollo	ecuación	Referencia
LJ-1	LJ	2	perturbaciones de Tang y Lu	Apéndice A	Tang y Lu, 1997a
LJ-2	LJ	2	parametrización de Cotterman	Apéndice D.1	Cotterman et al., 1986
BACK-1	SW modif	3	GvdW parámetro θ función de ω	Apéndice D.2	Chen y Kreglewski, 1977
BACK-2	SW modif	3	GvdW parámetro $\theta = \text{cte}$	Apéndice D.2	Chen y Kreglewski, 1977
PSCT	LJ	3	GvdW con parametrización de Cotterman	Apéndice D.3	Morris et al., 1987
VR-SW	SW	3	SW con alcance variable	Apéndice D.7	Gil-Villegas et al, 1996
GT-1	Mie	3	perturbaciones de Rowlison	Apéndice D.4	Gubbins y Twu; 1978a
GT-2	Mie	3	GT-1 + correcciones inducción + multipolares	Apéndice D.5	Gubbins y Twu; 1978a
WCA-MM	LJ modif	3	parametrización de WCA de Miyano	Apéndice D.6	Miyano y Masuoka, 1984
eos-Kih	Kihara	3	perturbaciones de Tang y Lu con parametrización de x_s	Apéndice A	esta tesis
eos-Mie	Mie	3	perturbaciones de Tang y Lu con parametrización de n	Apéndice A	esta tesis

Tabla 4.5: Descripción, nomenclatura abreviada, referencias bibliográficas y principales características de las ecuaciones de estado para las que se hace algún tipo de referencia a lo largo de este capítulo. Más aclaraciones sobre la definición y fundamentos de las mismas, puede encontrarse en el contexto del capítulo, así como en los Apéndices A y D.

eos	param	conjunto datos PVT			coexistencia Líqu. - Vapor	
		MDA (bar)	DA (bar)	ID (%)	MDA (bar)	MDR (%)
LJ-1	2	21.82	10.27	29.37	0.37	0.48
LJ-2	2	20.37	12.99	26.19	0.38	0.47
GT-1	3	13.21	5.91	20.33	0.22	0.48
BACK-1	3	12.13	5.79	22.44	0.42	0.47
PSCT	3	11.29	4.52	17.39	0.22	0.45
VR-SW	3	10.75	3.42	19.66	0.31	0.47
GT-2	3	10.66	4.36	18.10	0.19	0.47
WCA-MM	3	9.14	4.06	18.91	0.24	0.46
eos-Kih	3	7.81	2.75	15.68	0.26	0.47
eos-Mie	3	5.80	1.93	13.24	0.20	0.46

Tabla 4.6: Desviaciones medias (para el conjunto de las 6 sustancias de prueba: CH₄, CF₄, CO₂, C₂H₄, C₆H₆, SF₆) obtenidas con diferentes ecuaciones de estado. Las siglas de nomenclatura están especificadas en la Tabla 4.5. MDA (media de las desviaciones absolutas), MDR (media de las desviaciones relativas), ID (índice de desviaciones), DA (fluctuación de la desviación absoluta media). La columna encabezada con la abreviatura *param*, indica el número de parámetros ajustables en cada ecuación de estado.

Ecuación de estado de Gubbins y Twu

La ecuación de estado desarrollada por Gubbins y Twu a finales de la década de los 70, supuso un muy novedoso intento de tener en cuenta simultáneamente las interacciones multipolares y el efecto de un tercer parámetro en el potencial. En la actualidad tal vez este desarrollo pueda ser considerado obsoleto, en parte por las notables mejoras alcanzadas en el formalismo de las teorías de perturbaciones y por las inevitables simplificaciones que tuvo que afrontar para llegar a ser una ecuación analítica. Aun así, resulta difícil concebir un esquema más riguroso para describir la termodinámica a partir de fundamentos estrictamente moleculares, a excepción de la ulterior mejora que podría consistir en la introducción explícita de la propia geometría molecular y de los efectos de interacción que de ella se derivan.

Para poder describir adecuadamente las propiedades termodinámicas de un sistema real, puede estimarse que el grado de precisión mínima para predecir los datos de presión, debe situarse en torno al intervalo del 1-5%. De esta forma garantizamos que el error en el cálculo de magnitudes derivadas, como la energía interna o la entropía, se mantenga en cotas inferiores al 5-10%. Es más que probable que el desarrollo de una ecuación de estado que pretenda describir los datos con este grado de precisión, deba en última instancia incluir explícitamente algún tipo de corrección para las interacciones multipolares de distinto orden (al menos las cuadrupolares y octopolares). Más aún, a menudo los efectos de inducción, es decir las deformaciones de las nubes de carga moleculares por la cercanía de otros elementos electrostáticos, que generan la formación de nuevos momentos multipolares complementarios, podrían no ser tampoco despreciables.

En nuestro estudio hemos considerado casi todas las variantes posibles de la ecuación de Gubbins y Twu, desde el caso en que queda reducida a un potencial de Mie esférico, hasta la adición secuencial de contribuciones correctoras. De él parecen deducirse algunas conclusiones interesantes que exponemos a continuación:

La ecuación de estado *GT-2*, que es esencialmente la ecuación de Gubbins y Twu completa, formulada al modo descrito por [Mohan *et al.*, 1986], no logra ir más allá de un nivel de resultados intermedios, tan solo ligeramente superiores a los de la *BACK* y la *PSCT*, de estructuras mucho más simples. Son en cualquier caso desviaciones muy alejadas del nivel práctico deseable.

Aun así, llama poderosamente la atención la notable calidad de las predicciones del equilibrio líquido-vapor en todas las variantes que recurren a los términos de corrección multipolar, algo que posteriormente veremos confirmado en otras ecuaciones de estado. Con independencia de los resultados globales obtenidos en el conjunto del diagrama, estas ecuaciones de estado ofrecen las mejores predicciones de las densidades de coexistencia, notándose un cambio significativo con respecto a la misma versión de la *eos* que no incluye estas correcciones.

La posibilidad de poder ajustar el exponente repulsivo del potencial es una de las claves del éxito de esta ecuación de estado. Lejos de planteamientos precedentes en los que el exponente es

arbitrariamente fijado al valor $n = 12$, el análisis de diversas sustancias reales pone de manifiesto el amplio rango de valores que parecen requerirse para describir sus propiedades. En concreto

molécula	CH ₄	CF ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₆ H ₆	SF ₆
n	10.7	31.0	11.2	13.4	30.6	30.9

Finalmente, la ecuación de estado de Gubbins y Twu, despejada de cualquiera de sus contribuciones multipolares y reducida por tanto a una ecuación de estado para el potencial de Mie con tres parámetros ajustables (n, σ, ϵ), vuelve a comportarse como una ecuación mucho más anodina. Cuando se compara con los resultados ofrecidos por su equivalente ecuación de estado obtenida a partir del modelo perturbativo de Tang y Lu (*Mie-I*), los resultados son claramente indicadores de la deficiencia estructural de la *eos GT-I*. Recordemos aquí que la contribución a un potencial de Mie, tan solo con términos de primer orden, se establece a partir de un desarrollo perturbativo de Rowlinson cuyo elemento de referencia es el potencial de Lennard-Jones (12-6). Por sí solo, es muy probable que este esquema no lograra reproducir adecuadamente el diagrama de fases de un fluido de Mie estricto, a juzgar por las notables diferencias existentes en los resultados de la *GT-I* y la *eos Mie-I*, que más adelante comentaremos.

Ecuación de estado de Miyano y Masuoka

La *eos* de Miyano y Masuoka, tiene rasgos de interés propios. Por una parte fue el primer modelo que permitía obtener de forma analítica una parametrización del modelo de perturbaciones WCA aplicado al potencial de Lennard-Jones, y sobre todo, en el esquema final de esta parametrización, pervivía prácticamente intacto la estructura básica del modelo perturbativo. Tan solo el diámetro de esfera equivalente, con dependencia simultánea de la densidad y la temperatura, requiere un cálculo de tipo iterativo para resolver una ecuación no-lineal, semejante a la ya clásica aproximación de [Verlet y Weiss, 1972]. La correlación de Miyano y Masuoka podría describir muy bien los resultados numéricos de la WCA, en este caso hasta términos de tercer orden en temperatura, si bien conviene recordar que la propia WCA podría ser ya una deficiente descripción del sistema Lennard-Jones, al menos a bajas densidades.

Aun así, los autores hacen una apuesta por ampliar el alcance natural de aplicación de esta ecuación de estado. Aparte de una ligera modificación del potencial para emular el comportamiento del metano, el cambio trascendente aparece al relacionar la contribución anisotrópica como una cierta fracción residual de la contribución esférica. Este planteamiento simple, podría no estar muy alejado del resultado final alcanzado por algunas teorías de perturbaciones más rigurosas para modelos de interacción centro-centro [Fischer, 1980; Bohn, Lustig y Fischer, 1986; Lustig, 1987]. Aun a costa de simplificar excesivamente, la idea básica de estos modelos es, dado un potencial molecular anisotrópico, calcular algún tipo de promedio orientacional con peso termodinámico

$$u(r, \omega_1, \omega_2) \rightarrow u_0(r) = \langle u(r, \omega_1, \omega_2) \rangle_{\omega_1, \omega_2} \quad (4.98)$$

que contendrá la mayor parte de la información del potencial. La cantidad residual, seguirá siendo anisotrópica, pero su promedio orientacional mecánico (al estilo Rowlinson) ya debería ser de mucha menor intensidad que el inicial

$$u_1(r, \omega_1, \omega_2) = u(r, \omega_1, \omega_2) - u_0(r) \rightarrow u_1(r) = \overline{u_1(r, \omega_1, \omega_2)} \lll u_0(r) \quad (4.99)$$

Miyano y Masuoka asumen que la contribución perturbativa de este término anisotrópico, se puede relacionar con una cierta fracción δ de las contribuciones atractivas isotrópicas de alto orden, tal como se describe en la ec. 4.63.

Globalmente, en cuanto a la calidad de sus predicciones, la ecuación de Miyano a la que hemos denominado *WCA-MM*, se sitúa en una posición ventajosa con respecto al resto de ecuaciones de estado precedentes, pero no se constituye en una solución claramente definitiva. Aun así, obsérvese la enorme distancia que se produce entre el comportamiento de las ecuaciones para Lennard-Jones (*LJ-1* y *LJ-2*), que aunque basadas en un desarrollo *BH* y *MSA*, en principio deberían ser casi equivalentes a la *WCA* para Lennard-Jones, y la ecuación de Miyano en su formulación final. Esto parece indicar que la aproximación introducida en torno al parámetro δ , aunque simple de planteamiento, podría no estar muy alejado de la realidad.

Sin ánimo de hacer equiparable este tratamiento al de un modelo riguroso de perturbaciones anisotrópicas, al menos parece posible obtener resultados de cierta calidad con un esfuerzo computacional incomparablemente menor.

Ecuaciones de estado VR

Las ecuaciones de estado llamadas de rango variable (*VR*), que habitualmente han sido desarrolladas para servir de base a ecuaciones de estructura *TPT* para sistemas poliméricos (denominadas *VR-SAFT*), son un ejemplo muy ilustrativo de la confusión que parece subyacente en el análisis de ecuaciones de estado. Si bien, a lo largo de la última década se han desarrollado numerosas variantes de este modelo, aplicables a potenciales intermoleculares diversos, como *SW*, Sutherland, Yukawa, Lennard-Jones y Mie [Gil-Villegas, 1997; Galliero, Lafitte et al., 2007; Davies, Gil-Villegas y Jackson, 1998 y 1999; Galindo et al., 1998; Lafitte, 2006] y se ha aplicado incluso a diferentes tipos de mezclas [McCabe et al., 1998; Galindo et al., 1998; Colina et al., 2004], el análisis detenido de estas ecuaciones de estado, muestran la dificultad para encontrar el grado de solidez buscado en este tipo de *eos*, que luego servirán de base para el desarrollo de una *eos* de tipo *SAFT*, con un más amplio rango de aplicaciones.

La principal novedad del planteamiento de Gil-Villegas es que abre la posibilidad de trabajar con potenciales intermoleculares con tres parámetros ajustables. En este sentido, podría asumirse el desarrollo de una ecuación de estado para un potencial de pozo cuadrado con un alcance de

interacción variable, o un potencial recíproco, como el de Sutherland o Mie-repulsivo, en el que puede dejarse libre el valor del exponente. Aun así, la primera premisa para el desarrollo de una nueva *SAFT*, tal vez debería ser trabajar con una contribución de segmento, razonablemente correcta, sin forzar a que el cuarto parámetro ajustable (número de segmentos de la cadena), absorba parte de las deficiencias de la contribución anterior.

En nuestro estudio hemos comenzado por comparar el comportamiento de la *VR-SAFT* para *SW* con alcance variable ($\sigma \leq r \leq \lambda\sigma$) [Gil-Villegas, 1997] imponiendo la condición de un solo segmento ($m = 1$), de forma que quede reducida estrictamente a una *eos* para el potencial *SW*. Los resultados obtenidos con la *VR-SW* resultante, son a nuestro modo de ver, algo desalentadores, siendo prácticamente del mismo orden que los obtenidos con modelos de ecuaciones de estado que, en principio, parecen superados, como la *eos* perturbativa de Gubbins y Twu o la *PSCT*.

Por otra parte, las versiones que se han desarrollado para un potencial de Mie [Lafitte, 2006] en la que el exponente repulsivo n , puede ser ajustable, resultan también bastante insatisfactorias, ya que el rango de variación previsto para este parámetro es tan solo ($6 \leq n \leq 12$). Como más adelante podremos comentar, es ciertamente restrictivo para describir la termodinámica de numerosas sustancias reales simples, donde en algunos casos, este exponente puede requerir valores cercanamente próximos a $n \approx 50$. Tan solo podríamos encontrar una aplicación, importante pero muy restringida, de la *VR-SAFT* en hidrocarburos, donde el exponente en el metano (grupos metileno), sí podrían estar en torno a $n = 11$.

Pese a la extraordinaria difusión que ha tenido este tipo de ecuaciones de estado en la última década, a nuestro modo de ver, podría ser una vía fallida, superada sin duda por otras alternativas mucho más potentes, que incluso son coetáneas con la *VR-SAFT*, pero algo menos difundidas. Tales son las basadas en el modelo de perturbaciones de Tang y Lu, del que nosotros haremos uso, como expondremos a continuación.

Ecuaciones de estado para los potenciales de Kihara y de Mie

Sobre las ideas propuestas en el Capítulo 3, hemos podido desarrollar dos nuevas ecuaciones de estado analíticas para los sistemas fluidos con potencial de Kihara esférico y de Mie ($n,6$). Ambas están basadas en el novedoso desarrollo perturbativo de Tang y Lu, el cual ha demostrado estar altamente cualificado para reproducir los datos de simulación de los sistemas Lennard-Jones y Kihara (analizado para un amplio intervalo de núcleos repulsivos), y aunque no se han hecho nada más que algunas comprobaciones preliminares, cabe esperar que este mismo comportamiento sea exitosamente extensible al potencial de Mie.

Los resultados obtenidos con las ecuaciones descritas en el epígrafe 3.3, son magníficos. La Tabla 4.6 muestra un conjunto de estimadores de la calidad de las predicciones, con ajuste previo de los datos. Como ya se ha venido señalando, existe una cierta dificultad de fondo para medir inequívocamente la

capacidad predictiva de una ecuación de estado. Tal vez la media de las desviaciones absolutas (*MDA*) podría ser el estimador más ampliamente utilizado, observándose que las *eos* de Kihara y Mie, para el conjunto de datos del diagrama de fases, se encuentran muy por debajo del resto de ecuaciones:

$$MDA \text{ (bar): } GT-2 (10.66) > WCA-MM (9.14) > eos-Kih (7.81) > eos-Mie (5.80)$$

Paralelamente el llamado índice de desviaciones (*ID*) que simultáneamente aúna de forma promediada las desviaciones absolutas y relativas, también vuelve a poner de manifiesto este mismo comportamiento

$$ID \text{ (%): } GT-2 (18.10) > PSCT (17.39) > eos-Kih (15.68) > eos-Mie (13.24)$$

Algo más de confusión parece presentar la región de coexistencia. Aquí las menores desviaciones absolutas corresponden a la versión de la ecuación de Gubbins y Twu que incluye todas las correcciones multipolares (*GT-2*). Como analizaremos más adelante, la inclusión de estos términos para describir el *ELV*, podría ser ventajoso en cualquiera de las ecuaciones de estado. Por otra parte, las desviaciones relativas de la zona de coexistencia, se muestran prácticamente constantes en todas las ecuaciones de estado, lo que da idea de la complejidad para obtener conclusiones definitivas en esta región.

En cualquier caso, la capacidad predictiva del diagrama de fases completo, por parte de las ecuaciones de Kihara y Mie, es con diferencia la mejor de todas las ecuaciones de estado que, hasta nuestro conocimiento, están disponibles en la bibliografía desde las décadas de los 70' del pasado siglo hasta la actualidad. Recordamos que ambas ecuaciones de estado se caracterizan por:

- Estar basadas en potenciales de tres parámetros ajustables, por tanto con capacidad para separar la distancia de cero de potencial, que vendría a ser equivalente al tamaño molecular aparente, y la distancia de mínima interacción, que en la práctica permite regular la curvatura de la función potencial.
- Ambas, especialmente la de Kihara, verificarían también el principio básico de contemplar una barrera de repulsión de corta distancia de acuerdo a lo que se sería el promedio orientacional de una interacción entre modelos poliatómicos multicentro.
- Son además susceptibles de la introducción de ciertas modificaciones complementarias para tener en cuenta mayores niveles de refinamiento en la interacción, como efectos multipolares, así como su implementación directa en el formalismo de la Teoría de Perturbaciones Termodinámica, para dar lugar a un nuevo modelo de *eos SAFT*.

Con las *eos* que presentamos, las desviaciones obtenidas en el la región de fase única están acotadas en un valor máximo de 10 a 15 bares, teniendo en cuenta que los valores de presión llegan a ser de más de 10^3 bares en los casos más extremos. La curva de coexistencia es magníficamente descrita,

incluso aunque se fuerce la reproducción en regiones próximas al punto crítico, donde ya es sabido que este tipo de ecuaciones no deberían tener aplicabilidad. En las Tabla 4.7 a 4.12, se ofrecen algunos datos complementarios sobre el valor de los parámetros de ajuste y las desviaciones obtenidas en cada sustancia con diversas ecuaciones de estado, incluidas las de Mie y Kihara que proponemos.

La comparación de las desviaciones pormenorizadas por sustancias, una vez más pone de manifiesto una notable ventaja de comportamiento para las ecuaciones propuestas de Kihara y Mie, sobre el resto de las presentadas. Obsérvese que en nuestro caso, todas las sustancias son descritas con desviaciones bastante uniformes (bajos valores de DA globales), a excepción tal vez del C_6H_6 , la sustancia más irregular de las utilizadas como prueba, y también la que alcanza valores de presión más elevados. Es por tanto razonable esperar, como ocurre prácticamente con el resto de las *eos*, que esta sea la sustancia más conflictiva. Para el resto de sustancias, los mejores comportamientos se obtienen para sustancias de hábito globular CH_4 , SF_6 y C_2H_4 , esta última, aunque lineal, es de baja elongación. Algo más dificultoso, aunque también dentro de un nivel satisfactorio, es la descripción del CO_2 , una molécula típicamente lineal y con fuerte momento cuadrupolar, para la cual, también hemos comprobado una notable mejora cuando se incorporan contribuciones correctoras de tipo electrostático.

El CF_4 , tiene un comportamiento algo ambiguo. Pese a ser una molécula altamente regular, y casi globular, no se describe demasiado bien con la *eos* de Kihara, pero su predicción mejora mucho con la *eos* de Mie. Resulta ya bien conocido [Rubio *et al*, 1991], la conveniencia de trabajar en el CF_4 con altos valores del exponente repulsivo ($n \approx 36$), muy superiores a los de su homólogo CH_4 , lo que nos advierte de alguna dificultad intrínseca en el CF_4 . Es muy posible que estos efectos deriven de la alta electronegatividad del F , que compacta su nube electrónica y dispara el nivel de las repulsiones por solapamiento de estados cuánticos (Principio de Exclusión de Pauli).

El valor más alto del exponente repulsivo ($n \approx 47$), se alcanza para el SF_6 , una sustancia que también contiene átomos de flúor, siendo además de mayor tamaño y esfericidad que el CF_4 . Es posible que esta molécula pueda ser un buen candidato para ser abordada mediante un modelo de potencial de *escudo esférico* [Reed y Gubbins, 1973], para el que cada punto en la superficie de una esfera de radio fijo, se considera un centro de interacción, en principio Lennard-Jones. La integración angular sobre una pareja de estas distribuciones superficiales, proporciona un potencial de simetría esférica, cuyo comportamiento es más o menos próximo al de un potencial de Mie (18 ,6), o mejor aun Mie (20,5), con una barrera de repulsión infinita cuando la distancia coincide con el radio de la esfera. Cabe esperar que si los centros de interacción superficial tienen ya una repulsión más fuerte que $n = 12$, como parece el caso del flúor, el resultado será un modelo de escudo esférico con un muy alto índice repulsivo.

ecuación de estado para potencial de Kihara								
sustancia	ϵ (J / K)	σ (Å ³)	x_s	MDA ⁽¹⁾ (bar)	MDR ⁽¹⁾ (%)	ID ⁽¹⁾ (%)	MDA ⁽²⁾ (bar)	MDR ⁽²⁾ (%)
CH ₄	141.762	3.70228	-0.01804	3.45	2.01	3.03	0.15	0.12
CF ₄	300.832	4.31141	0.41540	9.28	10.62	15.57	0.34	0.44
CO ₂	349.086	3.68808	0.30005	8.23	3.63	6.01	0.58	0.18
C ₂ H ₄	290.723	4.09690	0.22438	5.69	20.47	25.82	0.07	0.39
C ₆ H ₆	718.584	5.20912	0.37777	14.16	14.43	19.52	0.15	6.60
SF ₆	419.479	4.81143	0.40070	6.03	14.63	24.16	0.26	0.21

Tabla 4.7: Valores de los parámetros de ajuste y desviaciones medias obtenidas con la *eos-Kih*, para cada una de las 6 sustancias de prueba. Las desviaciones marcadas con ⁽¹⁾ han sido calculadas directamente a partir de la ecuación de estado sobre el conjunto de datos de fase única. Las desviaciones con el indicador ⁽²⁾ se calcularon resolviendo el sistema de ecuaciones para el equilibrio termodinámico a las temperaturas experimentales de equilibrio líquido-vapor. MDA (media de las desviaciones absolutas), MDR (media de las desviaciones relativas), ID (índice de desviaciones)

ecuación de estado para potencial de Mie								
sustancia	ϵ (J / K)	σ (Å ³)	n	MDA ⁽¹⁾ (bar)	MDR ⁽¹⁾ (%)	ID ⁽¹⁾ (%)	MDA ⁽²⁾ (bar)	MDR ⁽²⁾ (%)
CH ₄	142.084	3.70283	11.5898	3.43	2.01	3.02	0.15	0.12
CF ₄	265.544	4.31333	35.5736	4.74	5.20	7.73	0.19	0.21
CO ₂	322.851	3.68176	26.3086	6.29	2.92	4.75	0.50	0.16
C ₂ H ₄	265.236	4.09585	18.2360	5.80	28.56	34.01	0.07	0.35
C ₆ H ₆	639.146	5.20091	33.2235	11.10	11.37	15.35	0.10	6.36
SF ₆	390.117	4.82186	46.7499	3.45	9.18	14.62	0.18	0.15

Tabla 4.8: Valores de los parámetros de ajuste y desviaciones medias obtenidas con la *eos-Mie*, para cada una de las 6 sustancias de prueba. Las desviaciones marcadas con ⁽¹⁾ han sido calculadas directamente a partir de la ecuación de estado sobre el conjunto de datos de fase única. Las desviaciones con el indicador ⁽²⁾ se calcularon resolviendo el sistema de ecuaciones para el equilibrio termodinámico a las temperaturas experimentales de equilibrio líquido-vapor. MDA (media de las desviaciones absolutas), MDR (media de las desviaciones relativas), ID (índice de desviaciones)

ecuación de estado para potencial de <i>BACK</i>								
sustancia	ε (J / K)	b (L / mol)	α	MDA ⁽¹⁾ (bar)	MDR ⁽¹⁾ (%)	ID ⁽¹⁾ (%)	MDA ⁽²⁾ (bar)	MDR ⁽²⁾ (%)
CH ₄	180.594	0.021602	0.95636	3.71	1.85	2.94	0.11	0.09
CF ₄	188.806	0.0313122	0.95084	22.28	11.81	23.69	0.77	0.51
CO ₂	318.906	0.0192793	1.22016	8.54	3.45	5.92	1.01	0.20
C ₂ H ₄	222.290	0.0284608	0.83806	17.56	39.18	55.68	0.23	1.08
C ₆ H ₆	589.044	0.0546851	1.17635	13.90	15.79	20.78	0.15	1.14
SF ₆	327.327	0.0421115	1.15920	6.77	14.93	25.63	0.29	0.17

Tabla 4.9: Valores de los parámetros de ajuste y desviaciones medias obtenidas con la eos *BACK-1*, para cada una de las 6 sustancias de prueba. Las desviaciones marcadas con ⁽¹⁾ han sido calculadas directamente a partir de la ecuación de estado sobre el conjunto de datos de fase única. Las desviaciones con el indicador ⁽²⁾ se calcularon resolviendo el sistema de ecuaciones para el equilibrio termodinámico a las temperaturas experimentales de equilibrio líquido-vapor. MDA (media de las desviaciones absolutas), MDR (media de las desviaciones relativas), ID (índice de desviaciones)

ecuación de estado <i>VR-SW</i>								
sustancia	ε (J / K)	σ (Å ³)	λ	MDA ⁽¹⁾ (bar)	MDR ⁽¹⁾ (%)	ID ⁽¹⁾ (%)	MDA ⁽²⁾ (bar)	MDR ⁽²⁾ (%)
CH ₄	106.535	3.47693	1.71996	6.44	2.79	4.68	0.40	0.19
CF ₄	261.138	4.30801	1.29386	11.12	12.25	18.19	0.35	0.37
CO ₂	297.463	3.62214	1.38141	13.89	4.85	8.88	0.56	0.17
C ₂ H ₄	276.413	4.05995	1.37872	7.92	25.48	32.92	0.08	0.30
C ₆ H ₆	615.022	5.16512	1.32361	17.49	16.69	22.97	0.15	6.65
SF ₆	361.068	4.78849	1.30394	7.63	18.28	30.33	0.29	0.22

Tabla 4.10: Valores de los parámetros de ajuste y desviaciones medias obtenidas con la eos *VR-SW*, para cada una de las 6 sustancias de prueba. Las desviaciones marcadas con ⁽¹⁾ han sido calculadas directamente a partir de la ecuación de estado sobre el conjunto de datos de fase única. Las desviaciones con el indicador ⁽²⁾ se calcularon resolviendo el sistema de ecuaciones para el equilibrio termodinámico a las temperaturas experimentales de equilibrio líquido-vapor. MDA (media de las desviaciones absolutas), MDR (media de las desviaciones relativas), ID (índice de desviaciones)

ecuación de estado de Gubbins y Twu								
sustancia	ε (J / K)	σ (\AA^3)	n	MDA ⁽¹⁾ (bar)	MDR ⁽¹⁾ (%)	ID ⁽¹⁾ (%)	MDA ⁽²⁾ (bar)	MDR ⁽²⁾ (%)
CH ₄	130.562	3.71246	10.6805	8.44	4.10	6.58	0.19	0.14
CF ₄	243.015	4.22538	31.0619	22.91	11.89	24.11	0.22	0.08
CO ₂	174.562	3.78108	11.1674	5.88	2.71	4.42	0.38	0.08
C ₂ H ₄	207.744	4.10951	13.4015	9.80	23.95	33.16	0.05	0.14
C ₆ H ₆	585.540	5.15468	30.5836	11.50	13.17	17.30	0.08	2.42
SF ₆	340.138	4.67322	30.9403	5.46	14.41	23.04	0.21	0.15

Tabla 4.11: Valores de los parámetros de ajuste y desviaciones medias obtenidas con la eos GT-2, para cada una de las 6 sustancias de prueba. Las desviaciones marcadas con ⁽¹⁾ han sido calculadas directamente a partir de la ecuación de estado sobre el conjunto de datos de fase única. Las desviaciones con el indicador ⁽²⁾ se calcularon resolviendo el sistema de ecuaciones para el equilibrio termodinámico a las temperaturas experimentales de equilibrio líquido-vapor. MDA (media de las desviaciones absolutas), MDR (media de las desviaciones relativas), ID (índice de desviaciones)

ecuación de estado de Miyano								
sustancia	ε (J / K)	r_m (\AA^3)	δ	MDA ⁽¹⁾ (bar)	MDR ⁽¹⁾ (%)	ID ⁽¹⁾ (%)	MDA ⁽²⁾ (bar)	MDR ⁽²⁾ (%)
CH ₄	145.545	4.04410	-1.14344	7.81	5.53	7.82	0.32	0.36
CF ₄	185.917	4.63762	-0.44453	7.48	6.44	10.43	0.24	0.13
CO ₂	253.224	4.02362	0.31265	4.89	1.96	3.38	0.44	0.11
C ₂ H ₄	233.076	4.49380	-0.24755	17.90	41.46	58.28	0.12	0.10
C ₆ H ₆	488.789	5.64300	0.86990	12.55	13.95	18.45	0.15	2.43
SF ₆	264.027	5.15676	0.16673	4.21	8.46	15.11	0.16	0.11

Tabla 4.12: Valores de los parámetros de ajuste y desviaciones medias obtenidas con la eos WCA-MM, para cada una de las 6 sustancias de prueba. Las desviaciones marcadas con ⁽¹⁾ han sido calculadas directamente a partir de la ecuación de estado sobre el conjunto de datos de fase única. Las desviaciones con el indicador ⁽²⁾ se calcularon resolviendo el sistema de ecuaciones para el equilibrio termodinámico a las temperaturas experimentales de equilibrio líquido-vapor. MDA (media de las desviaciones absolutas), MDR (media de las desviaciones relativas), ID (índice de desviaciones)

4.6.2 Influencia de las correcciones de carácter anisotrópico

Tomando como base estas ecuaciones de estado, cabe preguntarse cual sería el papel que podría jugar la presencia complementaria de correcciones debidas a interacciones multipolares, semejantes a las que ya hemos comentado para la ecuación de Gubbins y Twu. Vaya por delante que las conclusiones que hemos obtenido, no se manifiestan en un sentido único y claro. Para ilustrar este comportamiento, en la Fig. 4.3 se ha representado la contribución de energía libre debida a los términos multipolares de una sustancia típicamente cuadrupolar como es el CO_2 .

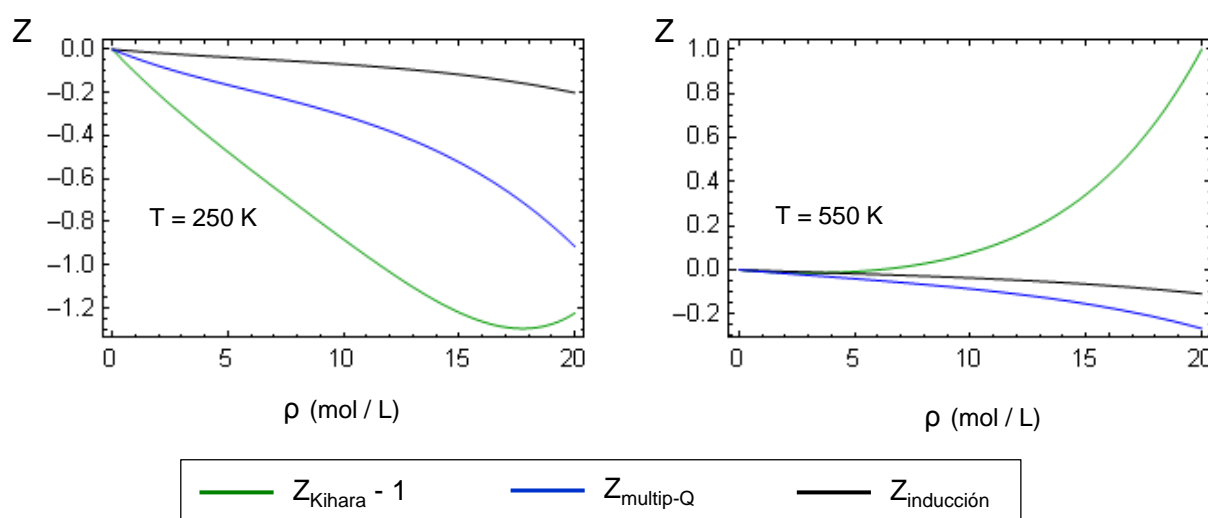


Figura 4.3: Representación gráfica de las contribuciones aisladas al factor de compresibilidad, debidas a interacciones mediante un potencial de Kihara esférico, efectos multipolares (cuadruolos) y de inducción (cuadruolo-cuadruolo). Las representaciones corresponden a dos temperaturas para la sustancia CO_2 , que ha sido modelizada con los parámetros de potencial que figuran en la Tabla 4.7 y con los datos electrostáticos de la Tabla 4.2.

Aunque aquí se ha representado el padé resultante de combinar las contribuciones de 2º y 3º orden, ec. 4.32, cabe matizar que la contribución de segundo orden es muy negativa y la de tercer orden, ligeramente positiva, dando lugar a la corrección global negativa, que aparece representada en la figura. Se acompaña también de la correspondiente contribución de inducción, observándose cómo esta última es una corrección de menor valor absoluto que la multipolar, y en cualquier caso, ambas son más pequeñas que las correspondientes a los términos perturbativos de dispersión. Para poder determinar el alcance real de estas contribuciones se ha estudiado el comportamiento predictivo de nuestras eos de Kihara y de Mie, añadiéndoles de forma independiente contribuciones multipolares y de inducción, especialmente adaptadas a cada tipología molecular. Los resultados obtenidos son algo sorprendentes, aunque deben ser interpretados siempre sobre la base de haber utilizado las parametrizaciones empíricas de Gubbins y Twu, posteriormente revisadas por [Mohan *et al.*, 1986], cuya fundamentación teórico inicial, basado en el uso de funciones de distribución radial de LJ , puede ser algo cuestionable. En la Tabla 4.13, se muestran algunos de los resultados obtenidos. Nosotros

observamos bastante insensibilidad, cuando no un ligero empeoramiento global, al introducir términos multipolares, pero sí aparece una ligera ventaja práctica cuando solo se introduce la inducción. Más aún, la predicción de la curva de coexistencia mejora sistemáticamente con la presencia de correcciones multipolares en cualquier ecuación de estado, como ya vimos en el caso de la *GT-1*. Es probable que en condiciones de baja temperatura, las correcciones de alto orden, puedan jugar un papel significativo, pero este mismo efecto entra en conflicto a alta temperatura con la interacción principal de la *eos*. Quizás una explicación plausible pueda estar en que, como ya comentamos en el Capítulo 1, el potencial de Kihara, recogen en su estructura básica un comportamiento semejante al de una serie multipolar. Es posible por tanto, que ambos términos tengan una cierta competencia práctica en el ajuste de datos y acaben por cancelarse, mientras que la contribución de inducción, aun siendo de menor intensidad, se deje sentir de forma favorable. Obsérvese también en la Fig. 4.3 que, como cabe esperar, las contribuciones multipolares son siempre negativas. A baja temperatura ($T = 250\text{ K}$), las contribuciones multipolares y de inducción, hacen más negativo el término principal de Kihara, mientras que a temperatura elevada ($T = 550\text{ K}$), donde la contribución principal es muy positiva, estas contribuciones, siguen tendiendo a disminuirla. Hasta aquí el razonamiento puede ser inapelable, pero cabe preguntarse si en condiciones de alto empaquetamiento (o equivalentemente de alta interpenetración molecular debida a las colisiones cinéticas) el desarrollo de armónicos esféricos sobre el que se basan las correcciones multipolares de Gubbins y Twu, sigue siendo igual de efectivas. En este sentido, el análisis matemático, ya muestra que en la región de cortas distancias, la convergencia de la serie de armónicos esféricos, tiende a hacerse más inestable [Gray y Gubbins, 1984].

Para completar el estudio sobre posibles modificaciones de las ecuaciones de estado que proponemos, hemos recurrido a introducir un esquema análogo al planteamiento de Miyano, que como ya indicamos con anterioridad, constituye una primera aproximación simple a las contribuciones de interacción anisotrópica. Sobre esta idea de partida, hemos escrito una *eos* en la que las contribuciones atractivas o repulsivas se encuentran modificadas por un parámetro ajustable δ , con las dos posibilidades siguientes

$$a = a_{HS} + (1 + \delta) (a_1^{Kih} + a_2^{Kih}) \quad (4.100)$$

$$a = (1 + \delta) a_{HS} + (a_1^{Kih} + a_2^{Kih}) \quad (4.101)$$

Estas ecuaciones que corresponden a una generalización de la ec. 3.48, y que pueden ser directamente comparadas con la ec. 4.64 de Miyano. En la Tabla 4.14 puede verse una comparación de las desviaciones obtenidas, en comparación con los modelos de partida.

eos	param	desarrollo	conjunto datos PVT	coexistencia Líqu. - Vapor
			MDA (bar)	MDA (bar)
GT-1	3	perturbaciones de Rowlison para potencial de Mie	13.21	0.22
GT-2	3	GT-1 + multipolos + inducción	10.66	0.19
GT-3	3	GT-1 + multipolos	10.88	0.19
GT-4	3	GT-1 + inducción	12.90	0.21
Kih-1	3	perturbaciones MSA para potencial de Kihara	7.81	0.26
Kih-2	3	Kih-1 + multipolos + inducción	7.87	0.19
Kih-3	3	Kih-1 + multipolos	7.64	0.19
Kih-4	3	Kih-1 + inducción	7.57	0.25
Mie-1	3	perturbaciones MSA para potencial de Mie	5.80	0.20
Mie-2	3	Mie-1 + multipolos + inducción	6.82	0.18
Mie-3	3	Mie-1 + multipolos	6.53	0.17
Mie-4	3	Mie-1 + inducción	5.74	0.19

Tabla 4.13: Desviaciones medias absolutas (para el conjunto de las 6 sustancias de prueba: CH₄, CF₄, CO₂, C₂H₄, C₆H₆, SF₆) obtenidas con diferentes modificaciones de algunas ecuaciones de estado. La primera de las ecuaciones de cada grupo (denotadas con eos-1), constituyen la ecuación base de partida, a la que se añaden diferentes términos correctores.

eos	param	conjunto datos PVT	coexistencia Líqu. - Vapor
		MDA (bar)	MDA (bar)
Kihara	3	7.81	0.26
Kihara δ_{rep}	4	5.37	0.14
Kihara δ_{rep} + inducción	4	5.31	0.14
Kihara δ_{rep} + inducción + multipolos	4	6.01	0.17
Kihara δ_{att}	4	6.66	0.25
Kihara δ_{att} + inducción	4	6.27	0.24
Kihara δ_{att} + inducción + multipolos	4	5.91	0.20
Kihara $\delta_{att+ind+multip}$	4	4.36	0.19
Mie	3	5.80	0.20
Mie δ_{rep}	4	5.00	0.16
Mie δ_{rep} + inducción	4	5.05	0.16
Mie δ_{rep} + inducción + multipolos	4	6.04	0.17
Mie δ_{att}	4	4.78	0.19
Mie δ_{att} + inducción	4	4.53	0.18
Mie δ_{att} + inducción + multipolos	4	4.82	0.17
Mie $\delta_{att+ind+multip}$	4	3.66	0.15

Tabla 4.14: Desviaciones medias absolutas (para el conjunto de las 6 sustancias de prueba: CH₄, CF₄, CO₂, C₂H₄, C₆H₆, SF₆) obtenidas con modificaciones de las eos de Kihara y de Mie. El indicativo δ_{rep} corresponde a modificaciones en el sentido de la ec. 4.100 y δ_{att} el equivalente para la ec. 4.101. Cuando se utiliza $\delta_{att+ind+multipol}$ el factor (1+ δ) afecta a los términos atractivos de dispersión y a los multipolares. Los ajustes han sido realizados, fijando en todos los casos los valores de los momentos multipolares experimentales que figuran en la Tabla 4.2.

Obsérvese que tanto para el caso de Kihara como para el de Mie, la utilización de un parámetro δ que modifica los términos atractivos, dan lugar a una mejora sistemática de la ecuación de partida. Una situación especialmente ventajosa se alcanza cuando los términos multipolares, también de carácter atractivo, se ven afectados por δ , tal como se indica a continuación

$$a = a_{HS} + (1 + \delta) (a_1^{Kih} + a_2^{Kih} + a_{inducción} + a_{multipolos}) \quad (4.102)$$

En general, los resultados obtenidos introduciendo la modificación del parámetro δ , nos hace confiar una vez más en que el camino a seguir, pasa por mejorar el comportamiento de la contribución de segmento, considerado como una unidad estructural con estructura geométrica e interacciones anisotrópicas. En moléculas simples, esta sería la única contribución, y solo en cadenas de segmentos debería recurrirse a la formulación de la *TPT*.

Finalmente, para completar el estudio, presentamos una comparación directa de resultados entre las ecuaciones de Kihara y Mie propuestas y la *eos* VR-SW, una de las ecuaciones de estado con mayor repercusión en la literatura especializada durante la última década. Las desviaciones pueden verse resumidas en la Tabla 4.15.

eos	desarrollo	conjunto datos PVT				coexistencia Líqu. - Vapor	
		MDA ⁽¹⁾ (bar)	DA ⁽¹⁾ (bar)	MDR ⁽¹⁾ (%)	ID ⁽¹⁾ (%)	MDA ⁽²⁾ (bar)	MDR ⁽²⁾ (%)
Mie-1	perturbaciones de Tang y Lu para potencial de Mie	5.80	1.93	9.87	13.24	0.20	1.23
Kih-1	perturbaciones de Tang y Lu para potencial de Kihara esférico	7.81	2.75	10.96	15.68	0.26	1.33
VR-SW	SW con alcance variable	10.75	3.42	13.39	19.66	0.31	1.32

Tabla 4.15: Desviaciones medias (para el conjunto de las 6 sustancias de prueba: CH₄, CF₄, CO₂, C₂H₄, C₆H₆, SF₆) obtenidas con tres modelos de ecuación de estado, todas ellas con tres parámetros ajustables. Las siglas de nomenclatura están especificadas en la Tabla 4.5. Las desviaciones marcadas con ⁽¹⁾ han sido calculadas directamente a partir de la ecuación de estado. Las desviaciones con el indicador ⁽²⁾ se calcularon resolviendo el sistema de ecuaciones para el equilibrio termodinámico a una temperatura fijada. MDA (media de las desviaciones absolutas), MDR (media de las desviaciones relativas), ID (índice de desviaciones), DA (fluctuación de la desviación absoluta media)

Se observa en ella una situación suficientemente discriminadora, en cualquiera de las regiones y estimadores analizados, la cual nos lleva a establecer una secuencia de capacidad predictiva global según la serie:

$$eos - Mie > eos - Kih > eos - VR-SW$$

que se mantiene casi constante, con ciertos matices, para cada una de las sustancias analizadas en la prueba.

Como resumen final, en las Figs. 4.5 y 4.6, pueden verse representaciones gráficas de la capacidad predictiva de la curva de equilibrio líquido-vapor de las dos primeras ecuaciones de estado. En todos los casos se mantuvo el valor de los parámetros obtenidos por ajuste global del diagrama de fases y se impusieron las condiciones de equilibrio termodinámico para obtener las predicciones de la curva de coexistencia. El resultado obtenido puede calificarse como bastante razonable.

Algo menos ilustrativa por la amplia escala de datos representados, es la Fig. 4.7, donde se han representado las predicciones teóricas de la *eos* - *Mie* para el conjunto de datos *PVT*. Obsérvese que el acuerdo global es satisfactorio en tan amplio rango de valores de presión, y solo en la región de coexistencia del líquido, la *eos* no es capaz de reproducir los valores experimentales.

En realidad, este comportamiento podría no ser tan alarmante (hemos visto que la misma *eos* predice bien las densidades experimentales del equilibrio de fases), ya que está motivado por los cambios bruscos en las pendientes, casi verticales, de las isothermas en esta región. En esta región, cambios muy pequeños de la densidad pueden generar cambios de presión muy grandes. En realidad, todas las ecuaciones de estado tienen una patología semejante en esta región.

En el artículo de [Wei y Sadus, 2000] se presenta una revisión de los principales tipos y representantes característicos de las ecuaciones de estado que ahora mismo están disponibles en la bibliografía. A la vista de los resultados obtenidos, no parece que ninguna de ellas pudiera superar ventajosamente a las dos nuevas ecuaciones de estado que presentamos.

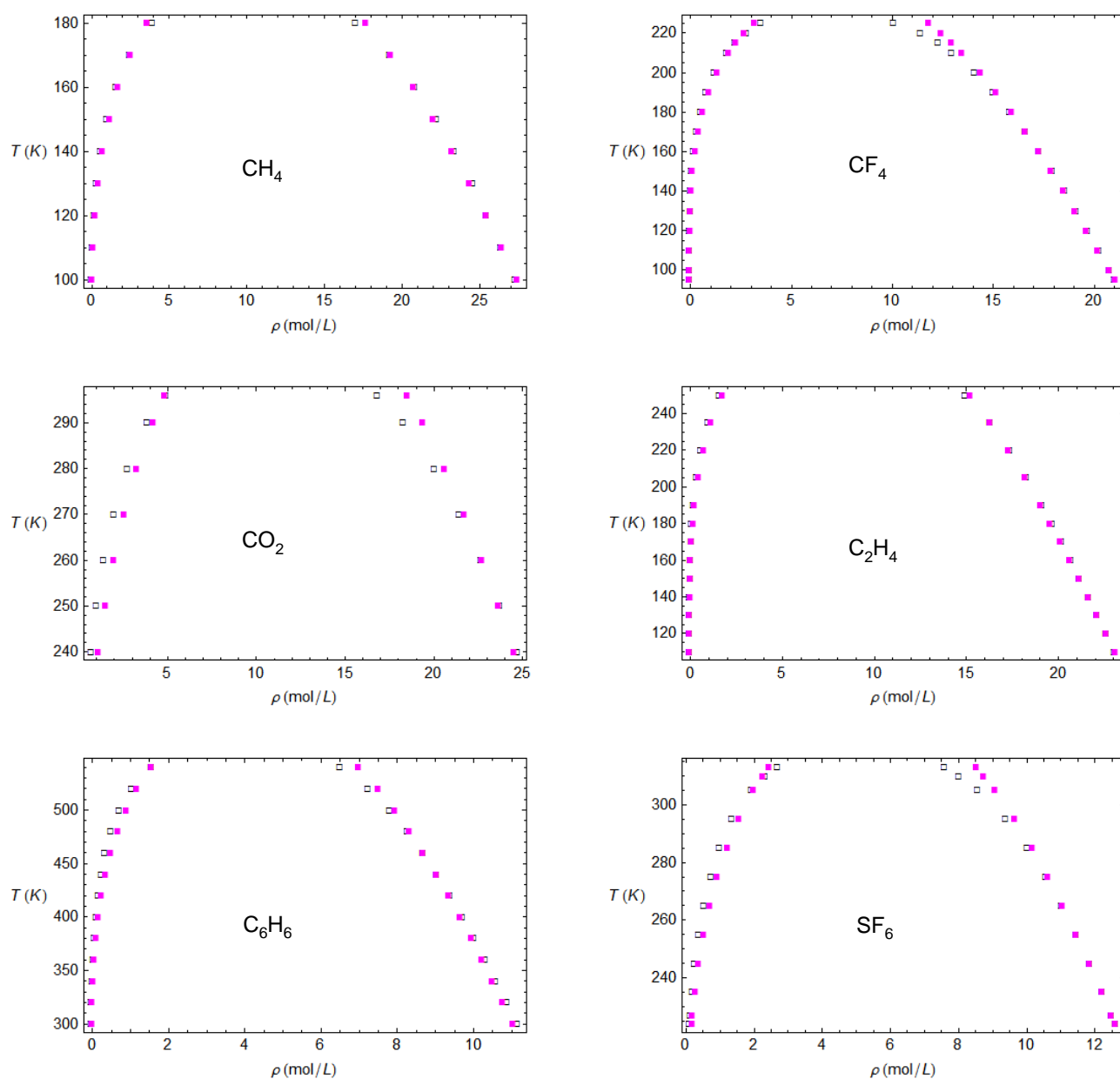


Fig. 4.5: Predicción del equilibrio líquido-vapor con la *eos Mie-1*. Los datos (\square) corresponden a valores experimentales de cada sustancia (ver Tabla 4.4 para su procedencia), mientras que (\blacksquare) son las predicciones teóricas de la ecuación de estado. Estas últimas se obtuvieron imponiendo las condiciones de equilibrio termodinámico, con resolución numérica del sistema de ecuaciones resultante, tras fijar la temperatura experimental.

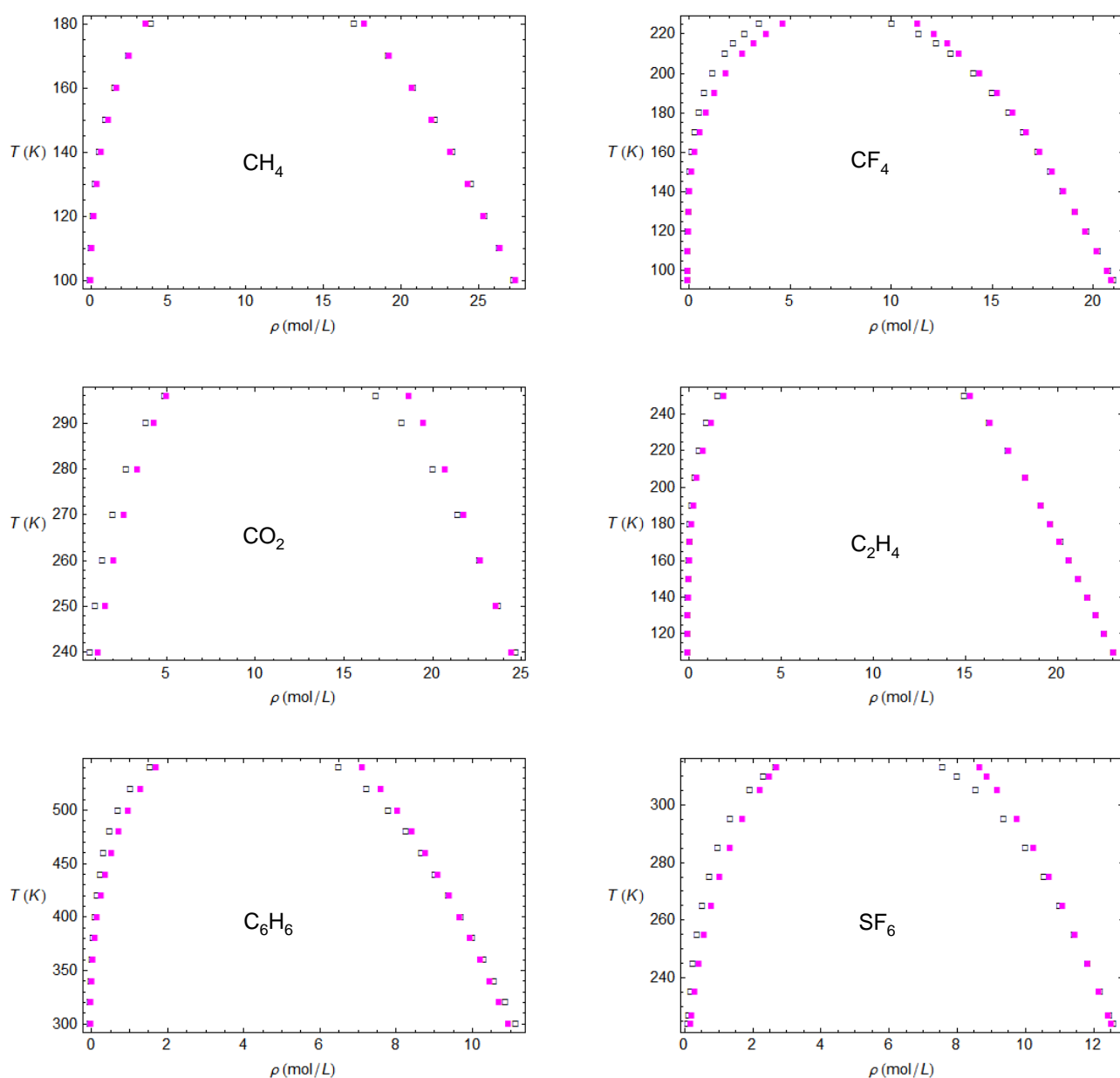


Fig. 4.6: Predicción del equilibrio líquido-vapor con la eos *Kih-1*. Los datos (\square) corresponden a valores experimentales de cada sustancia (ver Tabla 4.4 para su procedencia), mientras que (\blacksquare) son las predicciones teóricas de la ecuación de estado. Estas últimas se obtuvieron imponiendo las condiciones de equilibrio termodinámico, con resolución numérica del sistema de ecuaciones resultante, tras fijar la temperatura experimental.

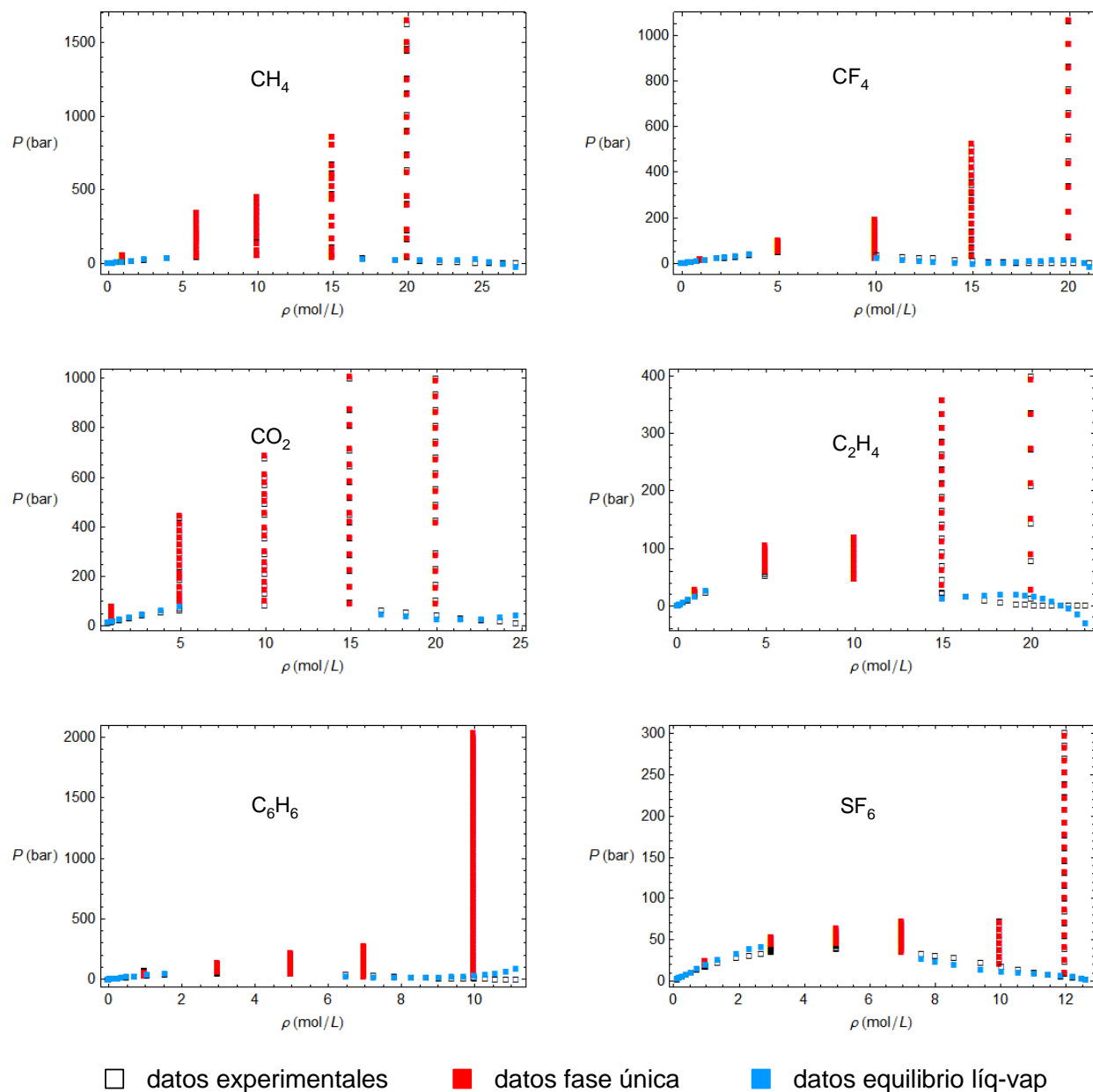


Fig. 4.7: Predicción del conjunto de datos PVT disponibles para las diversas sustancias experimentales (consultar la Tabla 4.3 para su procedencia), realizada a partir de los datos de ajuste con la eos *Mie-1*.

4.6.3 Perspectivas para el desarrollo de nuevas ecuaciones de estado aplicables a fluidos moleculares

En este apartado, llevaremos a cabo una recapitulación de las principales ideas y conclusiones que hemos obtenido a lo largo del capítulo, las cuales podrían ser válidas para el desarrollo de nuevas ecuaciones de estado aplicables a fluidos moleculares simples, bien bajo la forma de las ecuaciones de Kihara y Mie que hemos presentado, o incluso para futuras ecuaciones de estado.

Antes de ello, no nos resistimos a citar casi literalmente, las reflexiones de Prausnitz sobre cómo debe enfocarse el desarrollo de ecuaciones de estado para aplicaciones prácticas [Prausnitz *et al.*, 2000]:

La termodinámica molecular es una ciencia orientada a la ingeniería porque su objetivo es proporcionar estimaciones cuantitativas de las propiedades de equilibrio de los fluidos puros y sus mezclas, necesarias para el diseño de los procesos químicos. Para tal fin, la termodinámica molecular recurre no sólo la termodinámica clásica, sino también conceptos propios de la termodinámica estadística y de la química física. Si pudiera resumirse manera simple, el método de trabajo respondería a las siguientes etapas:

- 1. Utilización de la termodinámica estadística siempre que sea posible, al menos como punto de partida.*
- 2. Aplicación de conceptos que provienen de la ciencia molecular.*
- 3. Construcción de modelos con significado físico que expresen las funciones termodinámicas (abstractas) en términos de propiedades reales medibles.*
- 4. Obtención del valor de los parámetros del modelo a partir de unos pocos datos experimentales, que sean representativos del sistema.*
- 5. Traslación del modelo a la práctica mediante un programa de ordenador que resulte eficaz en los cálculos de diseño en ingeniería.*

A nuestro modo de entender, la *eos* de Kihara cumple con creces los requisitos marcados por el profesor Prausnitz, y va más aun allá, dejando inagotada la vía teórica para ulteriores consideraciones. En este sentido, de las argumentaciones y datos que ya hemos ofrecido, quisiéramos destacar algunas directrices generales que citamos a continuación.

Para describir ciertas propiedades de baja densidad, las características del potencial intermolecular pueden no ser definitorias del nivel alcanzado por las predicciones de la ecuación de estado, siendo más influyente la propia estructura y las aproximaciones de la *eos*. Sin embargo para describir el conjunto amplio del diagrama fluido, se requiere también un alto grado de refinamiento en la definición del potencial intermolecular, el cual debe dar cuenta de manera verosímil del

comportamiento de la interacción real.

Resulta completamente esencial poder formular la ecuación de estado en base a un formalismo físico-matemático lo más riguroso posible. Si partimos de aproximaciones drásticas o de una formulación teórica deficiente, la ecuación de estado resultante dará lugar a una compleja absorción de deficiencias entre los parámetros de ajuste y una compensación entre las distintas contribuciones naturales de la ecuación de estado. El resultado, a menudo desvirtúa las predicciones extendidas a conjuntos amplios de condiciones *PVT*. En este sentido, el desarrollo de la teoría perturbativa de Tang y Lu, como tuvimos ocasión de presentar en el Capítulo 3, ha supuesto un asombroso avance en la posibilidad de realizar cálculos perturbativos en sistemas termodinámicos, con el nivel de rigor requerido.

El potencial de Lennard-Jones no es suficiente para describir la termodinámica de un fluido real simple, incluso para geometrías no excesivamente alejadas de la esfericidad, y debiera ser definitivamente superado. Otros potenciales simplificados, incluso con más parámetros ajustables, como los de pozo cuadrado (*SW*), pozo triangular (*TW*) y Sutherland, tampoco parecen capaces de proporcionar una descripción plenamente cuantitativa.

Por el contrario, los potenciales de hábito semejante a los birrecíprocos, aunque no necesariamente con la misma estructura matemática

$$u(r) = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \quad (4.103)$$

pueden describir satisfactoriamente los resultados de estos fluidos reales. Siempre y cuando verifiquen algunas condiciones complementarias:

- Es decisivo poder desacoplar el efecto de las interacciones atractivas y repulsivas del potencial. Mientras que con un potencial de dos parámetros, ambas contribuciones quedan ligadas (si se fija la profundidad del pozo de potencial y la distancia de interacción nula), con un potencial de tres parámetros ajustables, al menos aparece un grado de libertad extra que permite fijar de manera independiente la distancia de mínimo en la interacción, algo que se manifiesta claramente como un salto cuantitativo en la posibilidad de predecir resultados reales.
- Incluso con tres parámetros ajustables, no se consigue un pleno desacoplado de las dos componentes de la interacción, ya que las curvaturas de ambas ramas permanecen ligadas. Para estos modelos de potencial, puede observarse que cuando una de ellas suaviza o agudiza su pendiente, también lo hace inevitablemente la otra. Parece claro que para mantener una estricta independencia de ambas, se requerirían hasta cuatro parámetros, fijando de forma independiente las posiciones del cero y del mínimo de potencial, así como las curvaturas de las ramas atractiva y repulsiva.

Se necesita contemplar de manera explícita la geometría molecular, algo que hasta el momento se ha resistido a la formulación simple y analítica de la ecuación de estado resultante:

- Una primera aproximación es considerar que el potencial real anisotrópico puede hacerse equivalente a un potencial esférico efectivo, el cual necesariamente debe tener una barrera de fuerte repulsión para un cierto tamaño de núcleo molecular (modelos de Kihara y de escudo esférico).
- Un mejor grado de aproximación pasa por realizar correcciones perturbativas sobre los efectos de interacción anisotrópica, tal como se plantea en modelos de interacción centro-centro, el cual puede tomar como sistema de referencia diversos potenciales más simples (núcleo esférico blando cuerpo convexo duro, etc.). Las características de este núcleo de referencia ya no se debe optimizar por ajuste a las propiedades del fluido, sino de acuerdo con las características del desarrollo perturbativo y del modelo molecular elegido.
- Una versión muy simple de este proceso puede consistir en relacionar las contribuciones anisotrópicas e isotrópicas, al estilo del planteamiento de Miyano et al., entendiendo que las isotrópicas son las más importantes y las anisotrópicas tan solo una pequeña fracción ajustable de las anteriores.
- En consonancia con los puntos anteriores, si la interacción intermolecular es tenida en cuenta a través de promedios orientacionales de la geometría molecular, se impone la necesidad práctica de contemplar algún tipo de dependencia efectiva entre los parámetros del potencial y la temperatura.

La introducción de términos electrostáticos, es algo más contradictoria. Si bien estos elementos están presentes de forma natural en las interacciones moleculares, su contribución mediante desarrollos en series, podría ser algo más comprometido. Mejoran el comportamiento de la ecuación de estado a baja temperatura y lo empeoran ligeramente a temperaturas elevadas. Tan solo cabe una mejora en el formalismo matemático de las series multipolares, establecer algún tipo de filtro *ad-hoc* para tener en cuenta su influencia, por ejemplo basado en la temperatura crítica, o asumir que las ventajas de su presencia a baja temperatura son preferibles a sus ligeras desventajas de alta temperatura. Aparentemente, menos discutibles sería la presencia obligada de términos de inducción, aunque de muy ligera influencia. Como hemos demostrado, la utilización de un parámetro δ , que afecte también a los términos multipolares, parece solventar este problema, aunque no deja de ser un razonamiento semi-empírico.

Hasta el momento prácticamente no se han abordado los efectos de apantallamiento en las interacciones, que podrían ser potencialmente muy significativos. En esencia, cuando se consideran modelos de interacción multicentro, con geometría definida, se establece la suma de todas las interacciones posibles entre parejas de sitios de interacción. Nótese que para moléculas poliatómicas, muchas de las líneas de fuerza, deben atravesar previamente las nubes de carga moleculares, que nosotros consideramos *transparentes*, mientras que es muy posible que ejerzan un importante efecto

de atenuación, no fácil de cuantificar. Como se esquematiza en la Fig 4.4, sobre un ejemplo simple de interacción entre moléculas diatómicas, cabría distinguir entre una interacción colineal, que prácticamente se reduciría a una interacción entre dos centros atómicos y una interacción coplanaria en la que se generarían cuatro interacciones atómicas. Por supuesto, entre ambos extremos, deberían darse una transición gradual, que no sabemos contemplar adecuadamente, pero que daría como resultado una anisotropía diferente a la que predicen los modelos centro-centro.

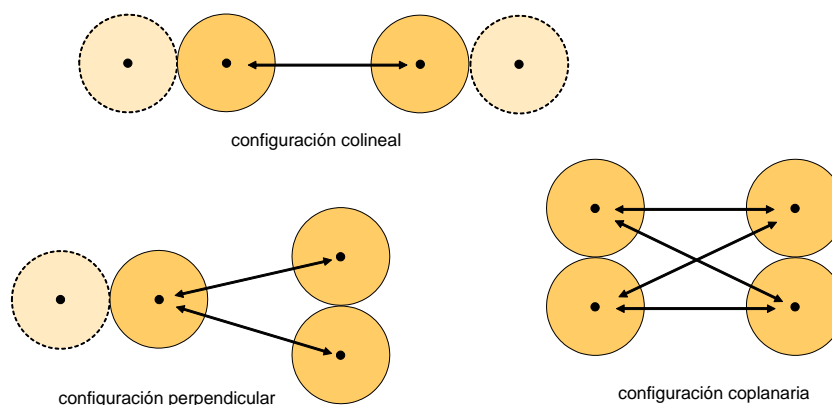


Figura 4.4: Esquema de apantallamiento de las líneas de fuerza en la interacción de una pareja de moléculas diatómicas bajo diferentes configuraciones relativas.

Finalmente, parece demasiado restrictiva la posibilidad de trabajar con un modelo de potencial único, aplicable a todo tipo de moléculas, independientemente de sus características químicas y estructurales. Cuando menos, los parámetros definitorios de una cierta familia de potenciales, deben ser específicamente adaptados a las comportamiento de la sustancia considerada, tal vez más allá de un simple ajuste a datos experimentales, permitiendo por ejemplo, una variación característica con la temperatura.

4.7 Resumen y conclusiones del Capítulo 4

Se ha logrado formular una ecuación de estado analítica y formalmente rigurosa para potenciales de Kihara, la cual mantiene valores arbitrarios del diámetro de su núcleo interno reducido x_s , así como de la profundidad del pozo de potencial (ε) y del diámetro de esfera (σ). Por tanto cabe esperar que esta ecuación sea directamente aplicable a la descripción de datos experimentales de moléculas reales simples, mediante la adecuada optimización de estos parámetros. Para verificar esta hipótesis, se han desarrollado los siguientes puntos:

- Se ha seleccionado una amplia colección de datos experimentales *PVT* de sustancias reales para ser utilizados como test de prueba comparativa de diversas ecuaciones de estado. Los datos corresponden a los compuestos CH_4 , CF_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_6H_6 y SF_6 , elegidas por ser representativas de moléculas apolares y de estructura rígida, pero con amplia gama de

geometrías y matices en sus interacciones. Este tipo de moléculas constituyen el ámbito de aplicación más idóneo de la ecuación de estado, tal como ha sido presentada en su formulación original.

- El comportamiento predictivo de esta ecuación de estado se ha comparado con otras ecuaciones de estado para fluidos reales, altamente representativas de los principales modelos teóricos disponibles. Entre ellas cabe destacar algunas ecuaciones cúbicas [Peng y Robinson, 1976], ecuaciones perturbativas como las de Gubbins-Twu [Gubbins y Twu, 1978a], Miyano [Miyano y Masuoka, 1984] y las de VR (potenciales de rango variable) [Gil-Villegas *et al.*, 1996], así como diversas ecuaciones próximamente relacionadas con los modelos de van der Waals generalizados, tales como la BACK (cuerpos convexos) [Chen y Kregleski, 1977] y PSCT (cadena blanda perturbada) [Morris *et al.*, 1987].
- Los resultados obtenidos muestran la existencia de una significativa ventaja de las ecuaciones presentadas para los potenciales de Kihara y de Mie frente al resto de ecuaciones comparadas. Se demuestra así que, al menos en el amplio intervalo de condiciones *PVT* y de tipologías moleculares comparadas, el procedimiento propuesto podría ser superior en calidad de resultados a las ecuaciones de estado para sustancias reales simples disponibles hasta el momento, así como mucho más ventajosas en simplicidad de cálculo frente a ecuaciones de estado perturbativas y no analíticas basadas en modelos de interacción punto-punto.
- Se demuestra igualmente, cómo gracias a la disponibilidad de un tercer parámetro en el potencial, el cual controla la relación existente entre las pendientes de la ramas repulsiva y atractiva de la interacción, se hace posible una descripción razonablemente buena de fluidos con moléculas no estrictamente esféricas, superando así las limitaciones clásicas de potenciales con solo dos parámetros, como el de Lennard-Jones.
- Por último, ofrecemos también una reflexión sobre posibles líneas y procedimientos de mejora de la ecuación de estado mediante correcciones basadas en la polaridad y en la no-esfericidad de las moléculas.

Capítulo 5

ECUACIONES DE ESTADO PARA CADENAS MOLECULARES

“Resolver las ecuaciones de Einstein para una distribución de materia promedio no es lo mismo que resolverlas para una distribución de materia real y a continuación promediar la geometría resultante. En otras palabras, promediamos y después resolvemos, cuando en realidad deberíamos resolver y, a continuación, promediar.”

Timothy Clifton - Investigación y Ciencia, junio de 2009

“Nada hay oculto que no llegue a descubrirse, ni secreto que no venga a conocerse”

Mateo, 10, 26

5.1 Teoría Estadística de Fluidos Asociados

5.1.1 Fundamentos teóricos de la Teoría de Perturbaciones Termodinámica

La *teoría estadística de asociaciones*, basada en la teoría de grafos, fue inicialmente planteada por Wertheim [Wertheim, 1984a, 1984b, 1986a, 1986b]. En el momento actual, puede considerarse como uno de los grandes hitos en el desarrollo de la termodinámica estadística para fluidos, tal vez el más reciente, si exceptuamos el desarrollo perturbativo de Tang y Lu [Tang y Lu, 1993; Tang et al., 1997], que aparentemente aun no ha tenido el calado que le corresponde. Pese a lo notable e innovador de la *teoría estadística de asociaciones*, su desarrollo original, muy abstracto y con una elevada carga matemática, pasó inicialmente inadvertida, hasta que el propio autor [Wertheim, 1987] y sobre todo Chapman y colaboradores, pusieron de relieve las bases físicas del mismo y la enorme potencialidad del método. A partir de ella se ha desarrollado una ecuación de estado para polímeros [Chapman et al, 1988]. Más tarde [Zhou y Stell, 1992] presentaron una reformulación del procedimiento, aun más clara e intuitiva, en la que se pone de manifiesto el origen de las diferentes contribuciones así como el papel relevante de las aproximaciones realizadas.

Este nuevo modelo, conocido como *teoría de perturbaciones termodinámica (TPT)*, tiene como una de sus ideas centrales, la descripción de la estructura de un fluido molecular complejo a partir de las propiedades de elementos estructurales más simples. Las interacciones entre estos últimos, a los que denominaremos segmentos de cadena, pueden dar lugar a asociaciones circunstanciales, de carácter estadístico, o incluso si la intensidad de la interacción es suficientemente alta, a uniones permanentes entre segmentos. Nótese que esta última situación es una modelización del enlace químico entre los constituyentes de la cadena, aunque no hay margen para contemplar los claros efectos direccionales, y en definitiva de geometría, que presenta un verdadero enlace químico.

De esta forma, el desarrollo de una ecuación de estado basado en la *TPT*, puede considerarse formalmente integrada por cuatro etapas, que hábilmente han sido desacopladas mediante aproximaciones válidas. En la Fig. 5.1 puede verse un gráfico simbólico de los procesos involucrados en cada una de las etapas. En una primera, podemos comenzar por considerar un fluido constituido por esferas individuales, que ni siquiera tienen porqué ser idénticas. En una siguiente se deben incorporar las fuerzas atractivas intermoleculares entre estos segmentos, descritas por el modelo de potencial que se considere adecuado (*HS*, *SW*, *LJ*, etc.). La tercera etapa consistiría en asignar a cada segmento dos o más puntos de enlace permanentes para formar dímeros, trímeros o incluso cadenas de tamaño arbitrario. Finalmente, una cuarta etapa puede considerar la posibilidad de establecer asociaciones específicas circunstanciales entre determinados centros de interacción, bien sean de carácter intramolecular o intermolecular.

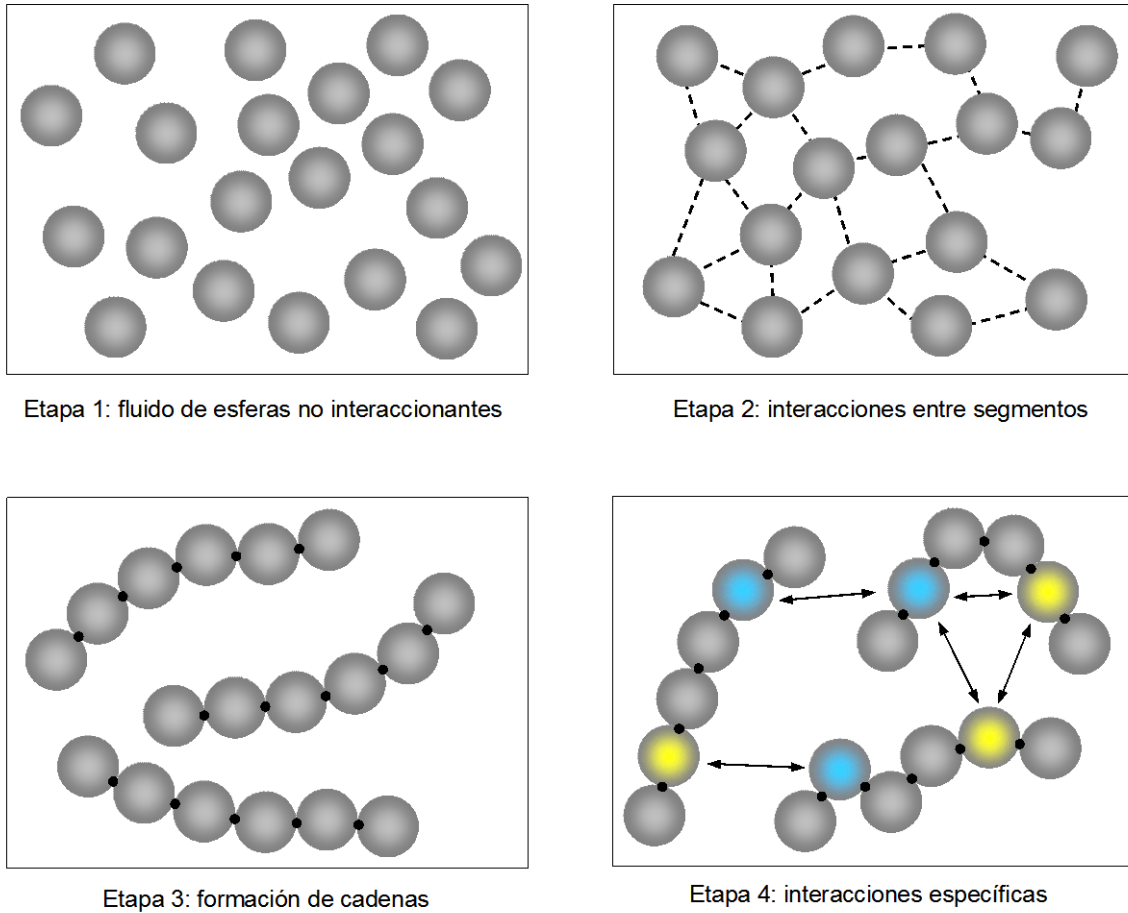


Figura 5.1: Representación esquemática de las cuatro etapas en que se podría descomponer formalmente el desarrollo de la ecuación de estado en el marco de una teoría *SAFT*.

Al estar desacopladas, el orden en el que se abordan las etapas, no es vinculante, de forma que la energía libre del sistema puede ser planteada como una suma de cuatro términos independientes

$$a = a_{id} + a_{seg} + a_{chain} + a_{asoc} \quad (5.1)$$

siendo a_{id} la contribución del sistema ideal de referencia, a_{seg} la contribución debida a las interacciones entre segmentos, a_{chain} la contribución de formación de cadenas de segmentos y a_{asoc} la contribución que tiene en cuenta las posibles asociaciones específicas entre segmentos.

En el caso particular que a nosotros nos ocupa, por la naturaleza de las sustancias que utilizaremos como prueba de las *eos*, el término a_{asoc} carece de sentido, y nuestra ecuación de estado solo incluirá las tres primeras contribuciones de la ec. 5.1, reservándose este último término para moléculas que incluyan fuertes interacciones de tipo enlace de hidrógeno y similares. El resultado final, con el cual trabajaremos, será

$$a = a_{id} + a_{seg} + a_{chain} \quad (5.2)$$

De esta forma, una nueva y potente vía, hasta cierto punto inesperada, para la descripción de cadenas poliméricas donde la geometría de las conformaciones no es definitiva, fue abierta y concretada en nuevas ecuaciones de estado a partir del formalismo *TPT*. Más aún, en el límite donde la complejidad molecular disminuye hasta considerar una molécula sencilla de estructura rígida, la misma ecuación sigue teniendo sentido.

5.1.2 Aproximaciones inherentes a los modelos *TPT*

Aun así, el modelo *TPT* de Wertheim, pese a su correcto fundamento teórico no deja de contener algunas aproximaciones, que constituyen sus puntos más débiles. Se detectan así ciertas deficiencias en su aplicación práctica, que en algunos ejemplos concretos de *eos*, se intentan compensar mediante nuevas aproximaciones, esta vez de carácter *efectivo*, que acerquen el problema real al modelo teórico. Puesto que el desarrollo teórico de la *TPT* está especialmente indicado para contemplar cadenas de esferas tangentes (duras o blandas) con uniones infinitamente flexibles (uniones no direccionales), no puede dar una respuesta adecuada a los siguientes casos:

- Segmentos que estén parcialmente interpenetrados.
- Segmentos con una geometría específica, no necesariamente esférica.
- Introducción de aproximaciones drásticas para la función de distribución radial de N cuerpos (superposición y caso límite de muy baja densidad).

Por el contrario, la principal ventaja de esta ecuación es que puede describir el comportamiento de una cadena molecular con forma y número de segmentos arbitrarios, simplemente a partir de las propiedades de un fluido de segmentos aislados. Más aún, puesto que se contempla la posible existencia de asociaciones específicas, estas pueden llegar a ser en el caso extremo un enlace permanente, o bien una interacción de alta intensidad y corto alcance (como los enlaces de hidrógeno o los complejos dador-aceptor) que estadísticamente se formarán y romperán entre los segmentos de la misma o de otras cadenas. Es por ello que habitualmente en la literatura, este tipo de desarrollos es conocido bajo las siglas *SAFT* o *teoría de fluidos con asociaciones estadísticas* [Chapman et al, 1989; 1990]. De forma independiente, los segmentos aun pueden seguir manteniendo suaves interacciones de largo alcance, por ejemplo de tipo dispersión, que podrán ser añadidas al cómputo total de interacciones.

Dejamos para otros textos más específicos [Chapman et al, 1989; 1990; Huang y Radosz, 1990; Zhou y Stell, 1992] un desarrollo pormenorizado y riguroso de cada uno de estos términos. Una visión

extensa y desarrollada de los diferentes aspectos que conforman una *eos SAFT* a partir de la *TPT*, también encontrarse en la monografía de tesis [MacDowell, 2000].

5.2 Formulación fenomenológica de una *eos SAFT*

Aunque la presentación original de Wertheim es matemáticamente muy complicada, la idea física subyacente que conduce a *TPT* puede ser descrita en términos de argumentos mucho más simples [Zhou y Stell, 1992; Jackson *et al.*, 1994]. La situación se simplifica aun más si se ignora por completo la posibilidad de asociación parcial [Vega y MacDowell, 2000]. En los siguientes epígrafes presentaremos una deducción intuitiva de una *eos SAFT* simple, la cual se realizará a partir de un ciclo termodinámico en el que se describen fenomenológicamente las diferentes etapas teóricas que integrarían las transformaciones necesarias para, partiendo de un gas ideal de segmentos esféricos aislados, alcanzar el estado final correspondiente a un fluido de cadenas moleculares. Este ciclo se encuentra esquematizado en la Fig. 5.1, y nos servirá de apoyo para visualizar las transformaciones realizadas.

Consideremos como punto de partida, un sistema de referencia constituido por un gas de n segmentos idénticos. Más allá de estas condiciones de idealidad, si los segmentos interactúan entre ellos mediante un potencial par, llamémosle $u(r)$, los cambios configuracionales de los mismos, así como su integración en cadenas permanentes, pondrán en juego un coste energético que debe ser cuidadosamente analizado. Vaya por delante que esta energía, entendida bajo la forma de energía libre, puede ser directamente relacionada con el llamado *potencial par de fuerza media* $W^{(2)}(r)$, el cual describiremos a continuación.

5.2.1 Potencial de fuerza media

Definimos el *potencial de fuerza media* $W^{(n)}$, relacionado con la función de distribución de orden n a través de la expresión general

$$g^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) = e^{-\beta W^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n)} \quad (5.3)$$

el cual puede ser interpretado como un potencial, del cual deriva la fuerza media que actúa sobre un determinado subconjunto de n partículas, y que será el resultado del promediado canónico sobre las $N-n$ partículas restantes del sistema.

Para comprobarlo podemos comenzar por relacionar la ec. 5.3 con la definición formal de la función

de distribución de orden n [McQuarrie, 2000; Díaz Peña, 1979]

$$g^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{V^n}{N^n} \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \dots \int e^{-\beta U^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n)} dr_{n+1} \dots dr_N}{\int \dots \int e^{-\beta U^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n)} dr_1 \dots dr_N} \quad (5.4)$$

tomar logaritmos en ambos miembros de la igualdad que forman las ecs. 5.3 y 5.4

$$-\beta W^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \text{Ln} \left[\frac{V^n}{N^n} \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \dots \int e^{-\beta U^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n)} dr_{n+1} \dots dr_N}{\int \dots \int e^{-\beta U^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n)} dr_1 \dots dr_N} \right] \quad (5.5)$$

$$\begin{aligned} -\beta W^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) = & \text{Ln} \left[\frac{V^n}{N^n} \frac{N!}{(N-n)!} \right] \\ & + \text{Ln} \left[\int \dots \int e^{-\beta U^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n)} dr_{n+1} \dots dr_N \right] - \text{Ln} \left[\int \dots \int e^{-\beta U^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n)} dr_1 \dots dr_N \right] \end{aligned} \quad (5.6)$$

y derivar la ec. 5.6 con respecto a la posición de la partícula j -ésima, tal que $j = 1, 2, \dots, n$, tendremos

$$\vec{\nabla}_j W^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{\int \dots \int \vec{\nabla}_j U^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) e^{-\beta U^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n)} dr_{n+1} \dots dr_N}{\int \dots \int e^{-\beta U^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n)} dr_{n+1} \dots dr_N} \quad (5.7)$$

Puesto que el miembro de la derecha en la ec. 5.7 representa el promedio canónico de la cantidad $\vec{\nabla}_j U^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n)$, y el gradiente de una función potencial corresponde a una fuerza, tendremos

$$\vec{\nabla}_j W^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \left\langle \vec{\nabla}_j U^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) \right\rangle = - \left\langle \vec{F}_j^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) \right\rangle \quad (5.8)$$

justificando así, el nombre y significado de la función $W^{(n)}$. En el caso particular de considerar correlaciones de orden dos, tendremos

$$F_j^{(2)}(r_1, r_2) = -\vec{\nabla}_j W^{(2)}(r_1, r_2) \quad \rightarrow \quad F_j^{(2)}(r_{12}) = -\vec{\nabla}_j W^{(2)}(r_{12}) \quad j=1,2 \quad (5.9)$$

con

$$W^{(2)}(r_{12}) = -\frac{1}{\beta} \text{Ln} g(r_{12}) \quad (5.10)$$

Resulta igualmente evidente que la integral sobre $W^{(2)}$ corresponderá al trabajo medio (negativo) del desplazamiento relativo de las partículas 1 y 2, en el campo medio creado por las $N-2$ restantes, desde una separación infinita hasta una distancia concreta r

$$W^{(2)}(r) = - \int_{\infty}^r F_j^{(2)}(r_{12}) d\vec{r}_{12} \quad (5.11)$$

y que, en condiciones de densidad y temperatura constantes, el valor de $W^{(2)}$ también podría ser interpretado como menos la energía libre, por partícula, del proceso de desplazamiento de la partícula 1 sobre 2, hasta colocarse a una separación arbitraria $r = \ell$ es decir

$$W^{(2)}(\ell) = - \frac{A}{N} \quad (5.12)$$

5.2.2 Desarrollo del ciclo termodinámico de construcción de una eos SAFT

Comencemos por considerar inicialmente un sistema formado por n segmentos individuales e iguales, que acabarán estando integrados en N cadenas de polímero, todas ellas idénticas, de longitud m , tal que

$$m = \frac{n}{N} \quad (5.13)$$

Situados en la *etapa 1* del ciclo de la Fig. 5.2, la cual contiene los n segmentos aislados en condiciones de idealidad, iremos recorriendo el ciclo en el sentido indicado por las flechas. Es evidente que la condición de ciclo cerrado que se refleja en la Fig. 5.2 puede plasmarse en la expresión matemática

$$(a_{seg} - a_{seg}^{id}) + (a_{pol} - a_{seg}) + (a_{pol}^{id} - a_{pol}) + (a_{seg}^{id} - a_{pol}^{id}) = 0 \quad (5.14)$$

de donde podemos despejar el término de interés $(a_{pol} - a_{pol}^{id})$

$$(a_{pol} - a_{pol}^{id}) = (a_{seg} - a_{seg}^{id}) + (a_{pol} - a_{seg}) + (a_{seg}^{id} - a_{pol}^{id}) \quad (5.15)$$

que constituirá el objetivo final de la ecuación de estado SAFT. Cada una de las contribuciones parciales del segundo miembro en la ec. 5.15 puede ser calculado a partir de razonamientos termodinámicos.

>> Etapa 1 \rightarrow 2: $(a_{seg}^{id} - a_{seg})$

Esta transformación está relacionada con la energía libre residual del colectivo de n monómeros interaccionantes a_{mono}

$$a_{mono} = \frac{A_{mono}}{n k T} \quad (5.16)$$

que a su vez puede relacionarse con la contribución total de los segmentos a_{seg} , a través del escalado entre el número de segmentos individuales y el número final de cadenas

$$a_{mono} = \frac{A_{mono}}{n k T} = \frac{A_{mono}}{m N k T} = \frac{a_{seg}}{m} \quad (5.17)$$

$$a_{seg} \equiv (a_{seg} - a_{seg}^{id}) = m a_{mono} \quad (5.18)$$

La contribución de monómero se calcula, en principio, mediante los habituales desarrollos perturbativos, con un sistema de referencia de esferas duras (a_{HS}) y las correcciones perturbativas del potencial par (a_p). El resultado podrá expresarse como

$$a_{seg} = m a_{mono} = m (a_{HS} + a_p) \quad (5.19)$$

>> Etapa 2 \rightarrow 3: $(a_{pol} - a_{seg})$

El segundo término corresponde a la energía libre puesta en juego durante la formación de cadenas a partir de los segmentos. Si cada cadena consta de m segmentos, enlazados de forma permanente a una distancia fija, que llamaremos d , tendremos que desplazar los segmentos, desde un alejamiento infinito, hasta situarlos a la distancia d , realizando un trabajo contra el campo medio ejercido por las partículas restantes. Como es fácil comprobar, la formación de una cadena de m eslabones, requiere practicar solamente $(m - 1)$ enlaces. La energía libre que se pone en juego en este proceso está definida a partir del potencial de campo medio, tal y como se analizo en el epígrafe 5.2.1. En consonancia con la ec. 5.12, tendremos

$$\frac{1}{N} (A_{pol} - A_{seg}) = -(m - 1) W^{(2)}(d) \quad (5.20)$$

y con la reducción habitual para la energía libre ($a = \beta A / N$)

$$(a_{pol} - a_{seg}) = -\beta(m-1) W^{(2)}(d) \quad (5.21)$$

tendremos

$$(a_{pol} - a_{seg}) = -\beta \left(-\frac{1}{\beta} \right) (m-1) \text{Ln } g(d) \quad (5.22)$$

$$a_{chain} \equiv (a_{pol} - a_{seg}) = (m-1) \text{Ln } g(d) \quad (5.23)$$

de la que cabe destacar cómo la contribución de cadena, está estrictamente relacionada con la *RDF* de los monómeros en el punto de contacto $g(d)$, tal vez la característica más importante del formalismo de la *TPT*.

>> Etapa 3 \rightarrow 4: $(a_{pol}^{id} - a_{pol})$

Esta etapa constituye la incógnita en la ec. 5.15, la cual solo podrá ser determinada a partir de los resultados del resto de etapas.

>> Etapa 4 \rightarrow 1: $(a_{seg}^{id} - a_{pol}^{id})$

El tercero de los términos en la ec. 5.15 tiene el mismo significado que el segundo, salvo porque ahora tendremos que hacer el cálculo en condiciones de densidad nula, para las que sabemos que la función de distribución radial de los monómeros, coincide con la exponencial de Boltzmann

$$(a_{pol}^{id} - a_{seg}^{id}) = (m-1) \text{Ln } g_0(d) = (m-1) \text{Ln } e^{-\beta u(d)} = -\beta (m-1) u(d) \quad (5.24)$$

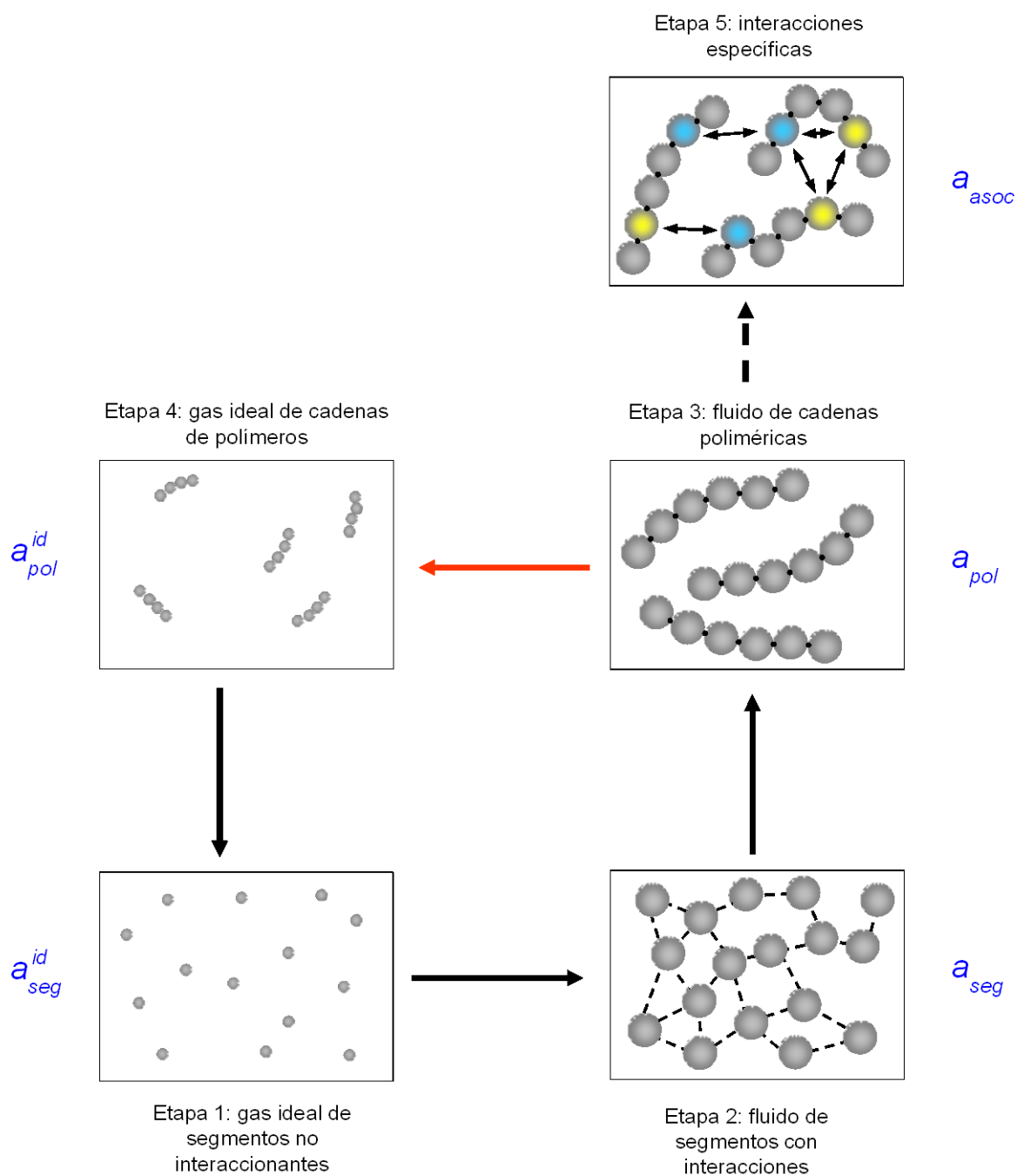


Figura 5.2: Representación esquemática de las diferentes etapas del ciclo termodinámico teórico para la descripción de los fenómenos físicos subyacentes en el desarrollo de una eos tipo SAFT, basada en el formalismo general de la TPT.

>> *Balance del ciclo global*

La combinación de los resultados obtenidos en las ecs. 5.19, 5.23 y 5.24, permiten deducir, con ayuda de la condición de ciclo, marcada por la ec. 5.15, que la diferencia de energía libre entre un estado polimérico en condiciones de idealidad, y el sistema real de cadenas, estará dada por

$$(a_{pol} - a_{pol}^{id}) = m a_{mono} + (m-1) \ln g(d) + \beta (m-1) u(d) \quad (5.25)$$

No es difícil recombinar esta expresión, recurriendo a la definición de la función de correlación background $y(r)$, tal que

$$g(r) = y(r) e^{-\beta u(r)} \quad (5.26)$$

de forma que el logaritmo de $g(r)$ es

$$\ln g(r) = \ln y(r) - \beta u(r) \quad \rightarrow \quad \ln y(d) = \ln g(d) + \beta u(d) \quad (5.27)$$

y permite reescribir la ec. 5.25 como

$$a_{pol} - a_{pol}^{id} = m a_{mono} + (m-1) \ln y(d) \quad (5.28)$$

Tal y como se desprende de la Fig. 5.2, una ulterior contribución podría ser añadida a la ec. 5.28, debida a asociaciones específicas entre centros de interacción, a la que denominaremos a_{assoc} , y que de momento no especificaremos, dando como resultado la expresión final para la *eos SAFT* de cadenas poliméricas idénticas

$$a_{pol} - a_{pol}^{id} = m a_{mono} + (m-1) \ln y(d) + a_{assoc} \quad (5.29)$$

5.2.3 Expresión general de los términos SAFT

Acabamos de presentar una derivación heurística de la *TPT* para el caso especial de un polímero puro, con número de segmentos constante y longitud de enlace fijado. Detallaremos a continuación la forma de abordar las tres contribuciones básicas de esta ecuación. En todas las expresiones que siguen en este epígrafe, conviene recordar que nos estamos refiriendo a un sistema constituido por N moléculas

poliméricas de longitud m . De esta forma, la densidad de moléculas (cadenas) en el sistema, será

$$\rho_c = \frac{N}{V} \quad (5.30)$$

o si se prefiere, en función del número n de segmentos presentes

$$\rho = \frac{n}{V} = \frac{Nm}{V} = m\rho_c \quad (5.31)$$

Términos ideales

La energía libre correspondiente a la contribución ideal de n segmentos, sin estructura interna, viene dada por

$$a_{seg}^{id} = Ln(m\rho_c \Lambda^3) - 1 \quad (5.32)$$

con la habitual definición para la *longitud de onda térmica* (Λ).

Más complicado de calcular es el término a_{pol}^{id} , correspondiente a la contribución de un gas ideal de cadenas poliméricas, el cual no es en absoluto trivial, puesto que incluye, además de la contribución translacional basada en Λ , términos de flexión y torsión a_{pol}^{rot-id} , difíciles de computar, al tratarse de moléculas flexibles con una geometría cambiante

$$a_{pol}^{id} = Ln(\rho_c \Lambda^3) - 1 + a_{pol}^{rot-id} \quad (5.33)$$

Afortunadamente, para los cálculos de equilibrios de fase, el conocimiento de este término ideal, no resulta determinante, ya que toma el mismo valor en cada una de las fases coexistentes y puede ser fácilmente cancelado. El cálculo de la presión, tampoco es conflictivo, ya que se obtiene derivando la energía libre con respecto a la densidad, y el término a_{pol}^{rot-id} , solo es dependiente de la temperatura. Lógicamente este argumento ya no puede ser válido en el caso de la energía interna, donde el cálculo explícito del término a_{pol}^{rot-id} , es obligado para el cálculo de su derivada con respecto a la temperatura.

Término de segmento

Si las esferas que constituyen los segmentos de la cadena presentan algún tipo de interacción, bien sea

simplemente de tipo esfera dura, o incluso interacciones más complejas de carácter dispersivo, podemos recurrir al conocido marco de las teorías de perturbaciones clásicas para modelos esféricos, que nos permitirían escribir una serie de la forma

$$a_{seg} = m \left(a_{HS}^{seg} + a_1^{seg} + a_2^{seg} + \dots \right) \quad (5.34)$$

donde la energía libre de cada uno de estos términos parciales, debe escribirse en función de la densidad de segmentos o equivalentemente, de su grado de empaquetamiento

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho d^3 = \frac{\pi}{6} m \rho_c R^3 \quad (5.35)$$

siendo R es el diámetro de esfera dura equivalente, debidamente optimizado, es decir con dependencia de la temperatura y/o la densidad, según el modelo perturbativo elegido. A este respecto podemos referirnos a la argumentación presentada en el Capítulo 3, y más en concreto a las ecs. 3.15 y 3.23, así como a las 3.71 y 3.72.

Término de cadena

Donde la teoría de perturbaciones de Wertheim comienza a mostrar su verdadera potencialidad es en las contribuciones de cadena y en las asociaciones de corto alcance, ambos conceptos, en el fondo, relacionados. En principio, cada segmento puede contener tantos centros de interacción como sean requeridos, pero su número debe ser claramente especificado en alguna etapa del proceso de cálculo. Sin embargo la localización concreta de los mismos, no es necesaria, puesto que su efecto será tenido en cuenta mediante consideraciones estadísticas. Sin entrar en detalles de mayor profundidad, simplemente indicar que Chapman ha encontrado expresiones capaces de cuantificar la contribución asociativa a la energía libre del fluido, la cual está relacionada con la integral δ [MacDowell, Virnau, Müller, Binder, 2002]

$$a_{chain} = (1 - m) Ln \left(\frac{\delta}{\delta_0} \right) \quad (5.36)$$

donde

$$\delta = \int g(r) e^{-\beta \Phi(r)} d\vec{r} \quad (5.37)$$

$$\delta_0 = \int e^{-\beta u(r)} e^{-\beta \Phi(r)} d\vec{r} \quad (5.38)$$

siendo $g(r)$ la función de distribución radial entre monómeros con interacciones $u(r)$ y $\Phi(r)$ el potencial de asociación entre segmentos. Si además, la interacción asociativa es lo suficientemente fuerte como para dar lugar a un enlace permanente, fijado a la distancia $r = d$, el resultado aproximado será

$$a_{chain} = (1-m) \ln y_{seg}(d) \quad (5.39)$$

Obsérvese que esta expresión puede dar lugar a cierta ambigüedad. Habitualmente la distancia de enlace d , no es considerada en los modelos *SAFT* como un nuevo parámetro independiente del sistema, sino que al contrario, se elige el tamaño de las esferas que modelan los segmentos, para que el diámetro de interacción σ , coincida con la distancia de enlace d . Este planteamiento, sin duda derivado de considerar que los segmentos son simples esferas duras, podría no ser demasiado coherente en el caso en que los segmentos sean modelados como esferas blandas. En efecto, en este caso el diámetro σ es estrictamente el que corresponde a la distancia de interacción nula y dependerá exclusivamente del tipo de interacción (Lennard-Jones, Kihara, Mie, etc.), así como de la naturaleza química del monómero real que se emula. Que los segmentos se unan a la distancia de interacción cero, es pura entelequia, y los parámetros σ y d , son esencialmente dos distancias diferentes. Aun así, cuando se admite esta coincidencia, podemos encontrar, con independencia del potencial intramolecular considerado, que la ec. 5.28, verifica

$$u(\sigma) = 0 \quad \rightarrow \quad g(\sigma) = y(\sigma) \quad (5.40)$$

lo que permite escribir la ec. 5.41, indistintamente como

$$a_{chain} = (1-m) \ln g_{seg}(\sigma) \quad (5.41)$$

Término de asociación

Sin necesidad de detenernos en el origen de esta expresión, puesto que en definitiva no será requerida en nuestros cálculos, simplemente indicaremos que para un fluido puro en el que cada cadena molecular contiene ν centros de interacción (de diversos tipos, a los que denominaremos A, B, C, \dots , etc.), la energía libre molar de asociación entre centros, está dada por [Chapman et al., 1989]

$$a_{asoc} = \sum_{\xi} \left(\ln X^{\xi} - \frac{X^{\xi}}{2} \right) + \frac{\nu}{2} \quad (5.42)$$

donde X^{ξ} es la fracción molar de moléculas no enlazadas a través de un centro tipo ξ (cualquiera de los A, B, C, \dots posibles) y el sumatorio debe extenderse hasta incluir todos los tipos de centros. A manera de ejemplo, podemos considerar los siguientes casos sencillos:

- Moléculas con un centro (tipo A) por cadena:

$$a_{asoc} = Ln X^A - \frac{X^A}{2} + \frac{1}{2} \quad (5.43)$$

- Moléculas con tres centros (tipos A, B, C) por cadena:

$$a_{asoc} = Ln X^A - \frac{X^A}{2} + Ln X^B - \frac{X^B}{2} + Ln X^C - \frac{X^C}{2} + \frac{3}{2} \quad (5.44)$$

Para calcular la fracción de moléculas no enlazadas a través de un determinado tipo de centro, se dispone de la expresión

$$X^\xi = \left[1 + N_A \rho \sum_{\xi} \sum_{\lambda} X^\lambda \Delta^{\xi\lambda} \right]^{-1} \quad (5.45)$$

El doble sumatorio de la ec. 5.45, nos indica que debemos contemplar todas las posibilidades de interacción entre los centros. De nuevo a manera de ejemplo, para una molécula con tres centros de interacción, deberíamos poner

$$X^\xi = \left[1 + N_A \rho \left(X^\xi \Delta^{\xi\xi} + X^\xi \Delta^{\xi B} + X^\xi \Delta^{\xi C} \right) + N_A \rho \left(X^B \Delta^{B\xi} + X^B \Delta^{BB} + X^B \Delta^{BC} \right) + N_A \rho \left(X^C \Delta^{C\xi} + X^C \Delta^{CB} + X^C \Delta^{CC} \right) \right]^{-1} \quad (5.46)$$

donde el indexador ξ debe recorrer los valores A, B y C . Por otra parte, en la ec. 5.45, figura el término $\Delta^{\xi\lambda}$, una medida de la fortaleza de la interacción específica entre los centros de tipo ξ y λ , el cual está definido mediante la integral

$$\Delta^{\xi\lambda} = 4\pi F^{\xi\lambda} \int_R^{r_c} r^2 \Omega(r) g^{seg}(r) dr \quad (5.47)$$

e incluye en su integrando la función $\Omega(r)$, o volumen de solapamiento entre dos centros de interacción (considerados en primera aproximación como esferas duras), comprendido entre el diámetro R de una esfera y una cierta distancia de alcance r_c . En ella interviene también un factor relacionado con la intensidad de la interacción $\epsilon^{\xi\lambda}$, en realidad un factor de Mayer, definido por

$$F^{\varepsilon\lambda} = \exp\left(\frac{\varepsilon^{\varepsilon\lambda}}{kT}\right) - 1 \quad (5.48)$$

La integral de la ec. 5.47 es difícil de calcular, pero Chapman y colaboradores la aproximan mediante la expresión [Chapman *et al.*, 1989]

$$\Delta^{\varepsilon\lambda} \simeq R^3 g^{seg}(R) \kappa^{\varepsilon\lambda} F^{\varepsilon\lambda} \quad (5.49)$$

La conclusión final es que la fortaleza de la interacción específica depende de dos parámetros indeterminados, el volumen de solapamiento $\kappa^{\varepsilon\lambda}$ y la intensidad de interacción $\varepsilon^{\varepsilon\lambda}$, así como de dos propiedades de los segmentos, su diámetro de esfera dura R y el valor de la función de distribución en el punto de contacto. De nuevo esta última puede aproximarse por la expresión de Carnahan y Starling para esferas duras

$$g^{seg}(R) \simeq g^{HS}(R) = \frac{(2-\eta)}{2(1-\eta)^3} \quad (5.50)$$

siendo η el factor de empaquetamiento corregido, que hemos definido en la ec. 5.35.

Una vez deducida la ecuación de estado, que en su forma general sin asociaciones específicas, puede ser escrita como

$$a^{res} = a - a_{ideal} = a_{seg} + a_{chain} = m(a_{HS}^{seg} + a_1^{seg} + a_2^{seg}) + (1-m) \ln g^{seg}(\sigma) \quad (5.51)$$

llama la atención el hecho de que para describir la formación de cadenas a partir de los segmentos moleculares, no sea necesario incluir en las expresiones, ningún concepto o propiedad que no se encuentre ya en la descripción de un fluido monoatómico de esferas. Así mismo, es también significativo el hecho de que el proceso de formación de cadenas a partir de segmentos, resulte ser atómico, es decir sin dependencia explícita con la temperatura, si bien el término de contribución a la energía libre toma valores negativos. Solo en el caso de considerar asociaciones específicas, estas ya no serán estrictamente atómicas. En definitiva, para la construcción del término de conectividad entre segmentos, solo es necesario el valor de la *RDF* en el punto de contacto.

5.3 Descripción de algunos modelos particulares de eos SAFT

A partir de las expresiones básicas que hemos presentado, son múltiples las posibilidades que se abren.

Por una parte, poder trabajar con distintos tipos de potencial de interacción entre segmentos, así como con distintas estrategias teóricas para describir esta contribución. Por otra, y en buena medida ligada con la anterior a través de la *RDF*, tendremos diferentes tratamientos para evaluar y corregir el término a_{chain} , que es en sí mismo aproximado. Esta dará lugar a una amplia familia de *eos* dentro del marco *SAFT*, las cuales han ido desarrollándose progresivamente a lo largo de estas dos décadas.

En orden casi cronológico, podemos comenzar por destacar una de las primeras versiones [Huang y Radosz, 1990], basada formalmente en un potencial de interacción *SW*. La contribución atractiva de estos segmentos está construida a partir de la parametrización de Chen y Kreglewski, ec. D.10, utilizada para su ecuación *BACK* y también para ciertas versiones de la *PHCT* [Beret y Prausnitz, 1975]. Para un potencial de estas características, la contribución repulsiva es de tipo esferas duras, y el valor de contacto puede ser fácilmente calculado a partir de la expresión de Carnahan y Starling

$$g_{HS}^{seg}(R) \approx \frac{(2-\eta)}{2(1-\eta)^3} \quad (5.52)$$

Una variante de esta misma idea, que recibió el nombre de *SAFT* simplificada (*SSAFT*) [Fu y Sandler, 1995], consistió en describir las contribuciones atractivas mediante un modelo de número de coordinación [Lee et al., 1985], o incluso la llamada *HS-SAFT*, del propio Chapman y colaboradores [Chapman, 1988] que utilizaba un término atractivo de campo medio, tipo van der Waals.

La siguiente etapa evolutiva consistió en introducir un tipo de potencial más realista en este formalismo. El primer intento [Chapman et al., 1990], simplemente consideraba términos parametrizados de Barker-Henderson para *LJ*, pero la *RDF* en el punto de contacto seguía siendo la de *HS*. Otras mejoras fueron introducidas con posterioridad, tanto en la versión *SW* [Banaszak et al., 1993] como en la de *LJ* [Banaszak et al., 1994] e incluso se le añadió términos correctores multipolares [Kraska y Gubbins, 1996a, 1996b]. Más recientemente, un novedoso procedimiento perturbativo basado en soluciones *MSA* de la función de distribución radial [Tang y Lu, 1997a; 1997b; Tang, Tong y Lu, 1997; Tang y Lu, 2001] han permitido desarrollar una *LJ-SAFT* más rigurosa, y completamente analítica que ha sido aplicada exitosamente a la descripción del *ELV* de cadenas de hidrocarburos [MacDowell et al., 2000]. Posteriormente ha sido mejorada con un interesante enfoque sobre el uso de la aproximación *SEXP* para el cálculo de la *RDF* en el contacto [Tang y Lu, 2000; Tang, Wang y Lu., 2001; Tang, 2002].

Varios intentos han sido también realizados para extender el formalismo *SAFT* a cadenas de dímeros, que interactúan con potencial *HS* [Ghonasgi y Chapman, 1994], de pozo cuadrado [Yeom, Chang y Kim, 2002] y Lennard-Jones [Johnson, 1996; Blas y Vega, 2001], así como para cadenas cíclicas [Ghonasgi et al., 1994; An y Kim, 2003]. En general, no parece que las expresiones con dímeros aporten sustanciosas mejoras predictivas, posiblemente lastrados por las inevitables aproximaciones que deben realizarse.

Potenciales de mayor complejidad, en los que hay hasta tres parámetros ajustables, han podido ser tratados mediante la llamada ecuación de estado de rango variable (*VR*) [Gil-Villegas et al., 1997], un

ingenioso procedimiento que consigue interpolar los efectos introducidos por el tercer parámetro del potencial, dentro de ciertos intervalos acotados. Por ejemplo la *VR-SAFT* para *SW*, trabaja con valores de la distancia de alcance reducida, comprendidos entre $1.1 \leq \lambda \leq 1.8$, o más recientemente, para el potencial de Mie [Lafitte *et al.*, 2006], solo para valores del exponente repulsivo $7 \leq n \leq 12$.

Una nueva variante del planteamiento *SAFT* ha sido también presentada sobre la idea de añadir perturbaciones atractivas a un fluido de referencia constituido por cadenas de esferas duras [Gross y Sadowski, 2000; 2001]. Esta interesante alternativa pretende tomar ventaja del buen conocimiento disponible para las propiedades de una cadena de esferas duras, a las que podría añadirse perturbativamente algún tipo de interacción atractiva. Sin embargo se ve dificultada por el mal conocimiento de la función de distribución radial de una cadena de esferas duras. En la bibliografía hay disponibles algunas expresiones analíticas para esta *RDF* [Tang y Lu, 1996; Chang y Kim, 1999], pero la complejidad de la misma (de tipo centro-centro) obliga a parametrizar adecuadamente los resultados finales.

Hay que señalar también que algunas otras propuestas han sido realizadas para mejorar la contribución de cadena, ya que hay claros indicios que muestran como las interacciones entre segmentos, tanto las repulsivas, y sobre todo las atractivas, sufrirán algún tipo de apantallamiento al enlazarse en cadenas. Desde esta perspectiva, las contribuciones de segmento y de cadena no serán estrictamente independientes. Diversos razonamientos y argumentaciones han sido propuestas y confrontadas con datos de simulación, para tener en cuenta estas interacciones [Sadowski, 1998; Chen y Mi, 2001], encontrándose una mejora significativa de comportamiento. A algunos de estos planteamientos les dedicaremos más atención a lo largo del epígrafe siguiente.

Por último, señalar que nosotros desarrollaremos una nueva versión de ecuación *SAFT* basada en la *eos* de Kihara que hemos presentado en los capítulos 3 y 4. Tal y como allí se indicó, su origen se fundamenta en un desarrollo perturbativo de segundo orden, analítico y sin aproximaciones drásticas en su desarrollo [Tang y Lu, 1997a; Tang *et al.* 1997]. Los términos a_1^{seg} , a_2^{seg} , a_{HS}^{seg} son así dotados de pleno significado práctico, recurriendo para este último a la habitual expresión de Carnahan y Starling [Barker y Henderson, 1976]

$$a_{HS}^{seg} = \frac{(4\eta - 3\eta^2)}{(1 - \eta)^2} \quad (5.53)$$

En epígrafes posteriores, tendremos ocasión de analizar el alcance de esta nueva ecuación de estado, tanto en sustancias simples como en cadenas moleculares, y establecer comparaciones con otras ecuaciones *SAFT* disponibles en la literatura.

Sobre la base de las ideas que acabamos de mencionar, discutiremos algo más en detalle la naturaleza de algunos modelos *SAFT* que ya han demostrado su especial adecuación para describir datos experimentales de diversos tipos de sustancias, o al menos, que han aportado algún tipo de innovación significativa en el desarrollo de este tipo de *eos*. Todas ellas están construidas sobre la estructura básica de la ec. 5.51, a la que cabe añadir circunstancialmente algún término complementario $a_{chain-seg}$,

cuyo origen debe justificarse de forma individual

$$a^{res} = a_{seg} + a_{chain} + a_{chain-seg} = m \left(a_{HS}^{seg} + a_1^{seg} + a_2^{seg} \right) + (1-m) \ln g^{seg}(d) + a_{chain-seg} \quad (5.54)$$

5.3.1 Ecuación de estado SAFT-SW

Un modelo teórico simplificado del comportamiento de cadenas moleculares reales, puede estar constituido por una cadena de esferas duras tangentes a las que se añade una interacción atractiva de pozo cuadrado. La contribución de cadena estará dada por el valor de la función de distribución radial en el punto de contacto, según la ecs. 5.41 y 5.52, para las cuales se encuentra

$$a_{chain} = (1-m) \ln \frac{(2-\eta)}{2(1-\eta)^3} \quad (5.55)$$

y consecuentemente la contribución al factor de compresibilidad

$$Z_{chain} = \eta \frac{\partial}{\partial \eta} a_{chain} = (1-m) \frac{(5\eta - 2\eta^2)}{(1-\eta)(2-\eta)} \quad (5.56)$$

Para la contribución atractiva, la situación es algo más compleja, puesto que en el potencial SW no está suficientemente bien determinada su forma analítica. Una alternativa simple es recurrir a la habitual correlación empírica debida a Alder y colaboradores, recurso utilizado por primera vez en una *eos SAFT* por [Huang y Radosz, 1990], pero que volverá a utilizarse en otras propuestas. La expresión final para el factor de compresibilidad es

$$Z_{seg} = Z_{HS} + Z_{att} = 1 + m \frac{(4\eta - 2\eta^2)}{(1-\eta)^3} + m \sum_{j=1}^4 \sum_{m=1}^{k_j} k D_{jk} T^{*(-j)} \rho^{*k} \quad (5.57)$$

5.3.2 Ecuación de estado VR-SAFT para SW

Ya hemos presentado en el capítulo anterior y en el Apéndice D.7, los fundamentos de los modelos de rango variable. Gil-Villegas ha construido la correspondiente *SAFT* para este modelo, aplicado entre otros potenciales al de pozo cuadrado [Gil-Villegas et al., 1997]. Otras versiones de la *VR-SAFT* para

potenciales de tipo Mie también han sido presentadas, pero al estar limitadas a valores muy restringidos del exponente repulsivo ($7 \leq n \leq 12$), no las hemos considerado aquí, ya que parece disponerse de otras propuestas más ventajosas. En definitiva una *VR-SAFT* para *SW*, constará de los habituales de una *eos SAFT*

$$a = a^{id} + a^{HS} + a^{vdW} \quad a = \frac{A}{NkT} \quad (5.58)$$

con las contribuciones ideal (a^{id}), de esfera dura (a^{HS}) y de cadena (a^{chain}) que hemos definido respectivamente en las ecs. 5.32, 5.41 y 5.53. La contribución de segmento, denominada en este contexto como a^{vdW}

$$a^{vdW} = a_1 + a_2 \quad (5.59)$$

es la que plantea una formulación más original, ya que parte formalmente de un desarrollo perturbativo de Barker y Henderson de 2º orden, con aproximación de compresibilidad macroscópica, que para un potencial de pozo cuadrado se expresaría como

$$a^{vdW} = -\frac{12\eta}{T^*} \int_1^\lambda g_{HS}(x) x^2 dx + \frac{6\eta}{T^{*2}} K_{HS} \int_1^\lambda g_{HS}(x) x^2 dx \quad (5.60)$$

$$a^{vdW} = -\frac{12\eta}{T^*} \frac{(\lambda^3 - 1)}{3} g_{HS}(\xi) + \frac{6\eta}{T^{*2}} K_{HS} \frac{(\lambda^3 - 1)}{3} g_{HS}(\xi) \quad (5.61)$$

siendo ξ algún valor de la distancia, dentro del intervalo de integración. Los autores admiten la posibilidad de que el valor de la *RDF* en este punto de contacto, puede hacerse equivalente al cálculo de la misma a la distancia de contacto entre esferas duras, siempre y cuando se maneje una cierta densidad efectiva

$$g_{HS}(\xi, \eta) \approx g_{HS}(1, \eta_{eff}) \quad (5.62)$$

Esta densidad efectiva puede además relacionarse en un caso más general con el alcance (λ) del potencial de pozo cuadrado mediante una correlación empírica, que resulta ser la clave principal de este modelo, y que adquiere la forma

$$\eta_{eff} = c_1(\lambda) \eta + c_2(\lambda) \eta^2 + c_3(\lambda) \eta^3 \rightarrow \begin{cases} c_1(\lambda) = 2.25855 - 1.50349 \lambda + 0.249434 \lambda^2 \\ c_2(\lambda) = -0.669270 + 1.40049 \lambda - 0.827739 \lambda^2 \\ c_3(\lambda) = 10.1576 - 15.0427 \lambda + 5.30827 \lambda^2 \end{cases} \quad (5.63)$$

El resultado final para la energía libre que se deriva de la interacción entre segmentos aislados, corresponde a

$$a_1 = -\frac{4\eta}{T^*}(\lambda^3 - 1)g_{HS}(1, \eta_{eff}) \quad (5.64)$$

$$a_2 = \frac{1}{2} \frac{\eta}{T^*} K_{HS} \eta \frac{\partial}{\partial \eta} a_1 = -\frac{2\eta}{T^{*2}} K_{HS} (\lambda^3 - 1) \eta \left[g_{HS}(1, \eta_{eff}) + \eta \frac{\partial}{\partial \eta} g_{HS}(1, \eta_{eff}) \right] \quad (5.65)$$

donde la *RDF* en el contacto es calculada mediante la expresión de Carnahan y Starling

$$g_{HS}(1, \eta_{eff}) = \frac{1 - \eta_{eff}/2}{(1 - \eta_{eff})^3} \quad (5.66)$$

y K_{HS} es un término directamente relacionado con la aproximación de compresibilidad macroscópica

$$K_{HS} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{HS} = \left(Z_{HS} + \eta \frac{\partial Z_{HS}}{\partial \eta} \right)^{-1} = \frac{(1 - \eta)^4}{1 + 4\eta + 4\eta^2} \quad (5.67)$$

Es evidente que el factor de compresibilidad tiene un resultado final analítico, aplicando la derivada

$$Z = \eta \frac{\partial a}{\partial \eta} \quad (5.68)$$

sobre la ec. 5.67. En el *Apéndice D.7*, puede encontrarse una descripción algo más detallada de algunas de estas expresiones, así como de los coeficientes utilizados en la correlación para η_{eff} .

5.3.3 Ecuaciones de estado SAFT para LJ

El paso de una *eos* de tipo *SAFT* para *SW* a otra equivalente con potencial de Lennard-Jones, es decir con una parte repulsiva que no es estrictamente de esfera dura, no es un proceso demasiado trivial. La dificultad aparece principalmente en la determinación analítica del valor de contacto de la *RDF* para un potencial de Lennard-Jones. Cuando se desarrolló la primera versión de la *SAFT* para *LJ* [Chapman et al, 1990], simplemente se utilizó la *RDF* de esferas duras, según la ec. 5.61. Más tarde, algunas mejoras fueron introducidas [Banaszak et al., 1994; Johnson et al., 1994], recurriéndose a una parametrización empírica, dependiente de la densidad y de la temperatura, para la $g_{LJ}(\sigma)$.

Para el término de segmento, se recurre a un modelo de Barker y Henderson, que es parametrizado mediante la recurrente ecuación de Cotterman et al., adoptando la forma

$$Z_{seg} = Z_{HS} + Z_1^{LJ} + Z_2^{LJ} = 1 + m \frac{(4\eta - 2\eta^2)}{(1-\eta)^3} + \frac{m}{T^*} \sum_{j=1}^4 j b_{1j} \eta^j + \frac{m}{T^{*2}} \sum_{j=1}^4 j b_{2j} \eta^j \quad (5.69)$$

Mucho más eficaz es abordar la *SAFT* mediante la teoría perturbativa de Tang y Lu. Como ya hemos puesto de manifiesto en numerosas ocasiones, su desarrollo perturbativo es ciertamente más potente que el de Barker y Henderson, sobre todo a baja temperatura y densidad. Pero lo que resulta aun más novedoso es que su modelo perturbativo de alta temperatura con aproximación *MSA*, permite realizar una estimación altamente precisa del valor de contacto de la *RDF* de un potencial de *LJ*. En efecto, dada la serie perturbativa para la función de distribución radial

$$g(r) = g_0(r) + g_1(r) + \dots \quad (5.70)$$

Tang y Lu han formulado expresiones analíticas para los dos primeros términos de este desarrollo, cuyo valor a la distancia de contacto (R) entre las esferas duras (equivalentes a la rama repulsiva del potencial de *LJ*), es muy sencillo de escribir [Tang y Lu, 1997a; 1997b]

$$g_0(R) = \frac{1 + \eta/2}{(1 - \eta)^2} \quad (5.71)$$

$$g_1(R) = \left[\frac{k_1}{Q(z_1 R)^2} - \frac{k_2}{Q(z_2 R)^2} \right] \frac{\beta \varepsilon}{R} \quad (5.72)$$

siendo $Q(s)$ un término definido en la ec. A.39, de forma que el valor de contacto para la *RDF* completa, sea

$$g(R) = g_0(R) + g_1(R) + \dots = \frac{1 + \eta/2}{(1 - \eta)^2} + \left[\frac{k_1}{Q(z_1 R)^2} - \frac{k_2}{Q(z_2 R)^2} \right] \frac{\beta \varepsilon}{R} + \dots \quad (5.73)$$

El valor del diámetro de esfera dura equivalente (R), aun siendo próximo al diámetro de la esfera Lennard-Jones (σ), siempre es ligeramente menor. Puesto que el modelo *SAFT* debería ser estrictamente formulado para esta última distancia de contacto (cadenas de esferas *LJ*), los mismos autores [Tang y Lu, 2000] han planteado un desarrollo en serie de Taylor, centrado en el entorno del contacto de esferas duras $r = R$, y que puede ser extendido hasta las distancias correspondientes al contacto de esferas *LJ*. Este cálculo es reforzado con una mejor aproximación para el cálculo de la

función de distribución radial, basada ahora en la aproximación *SEXP*, que se formula como

$$g^{SEXP}(r) \simeq g_0(r) e^{g_1(r)} \quad (5.74)$$

la cual ofrece predicciones con un muy alto nivel de exactitud en fluidos esféricos, incluyendo el límite del virial o densidad nula, para el que las teorías de perturbaciones al uso no ofrecen resultados coherentes. Puede comprobarse que el límite de densidad nula para la aproximación *SEXP* es coincidente con el valor exacto de la *RDF* en estas condiciones

$$\left. \begin{aligned} \lim_{\rho \rightarrow 0} g_0(r) &= 1 \\ \lim_{\rho \rightarrow 0} g_1(r) &= -\beta u(r) \end{aligned} \right\} \rightarrow \lim_{\rho \rightarrow 0} g^{SEXP}(r) = e^{-\beta u(r)} \quad (5.75)$$

A partir de ciertos razonamientos en el espacio de las transformadas de Laplace, puede demostrarse que el desarrollo en serie de la función de distribución radial en el entorno de R , corresponde a

$$g_0(r) = \frac{(1+\eta/2)}{(1-\eta)^2} \left(\frac{R}{r}\right) + \frac{(1-5\eta-5\eta^2)}{(1-\eta)^3} \left(1 - \frac{R}{r}\right) + \frac{(-3\eta+6\eta^2+21/2\eta^3)}{(1-\eta)^4} \left(1 - \frac{R}{r}\right)^2 \frac{r}{R} + \dots \quad (5.76)$$

$$\begin{aligned} g_1(r) = & \frac{k_1}{T^* Q(z_1 R)} \left\{ e^{-z_1(r-R)} - \frac{12\eta}{(1-\eta)} \left[\frac{1 - e^{-z_1(r-R)}}{z_1 R} \right] - \frac{72\eta^2}{(1-\eta)^2} \left[\frac{1 - (r-R)z_1 - e^{-z_1(r-R)}}{(z_1 R)^2} \right] \right\} \frac{1}{r} \\ & - \frac{k_2}{T^* Q(z_2 R)} \left\{ e^{-z_2(r-R)} - \frac{12\eta}{(1-\eta)} \left[\frac{1 - e^{-z_2(r-R)}}{z_2 R} \right] - \frac{72\eta^2}{(1-\eta)^2} \left[\frac{1 - (r-R)z_2 - e^{-z_2(r-R)}}{(z_2 R)^2} \right] \right\} \frac{1}{r} \end{aligned} \quad (5.77)$$

términos en los que podremos reemplazar el valor buscado $r = \sigma$. Recordando la definición para el diámetro de esfera dura reducido ($R^* = R/\sigma$), tendremos finalmente

$$g_0(\sigma) = \frac{(1+\eta/2)}{(1-\eta)^2} R^* + \frac{(1-5\eta-5\eta^2)}{(1-\eta)^3} (1-R^*) + \frac{(-3\eta+6\eta^2+21/2\eta^3)}{(1-\eta)^4} \frac{(1-R^*)^2}{R^*} + \dots \quad (5.78)$$

$$\begin{aligned} g_1(\sigma) = & \frac{k_1/\sigma}{T^* Q(z_1^* R^*)} \left\{ e^{-z_1^*(1-R^*)} - \frac{12\eta}{(1-\eta)} \left[\frac{1 - e^{-z_1^*(1-R^*)}}{z_1^* R^*} \right] - \frac{72\eta^2}{(1-\eta)^2} \left[\frac{1 - (1-R^*)z_1^* - e^{-z_1^*(1-R^*)}}{(z_1^* R^*)^2} \right] \right\} \\ & - \frac{k_2/\sigma}{T^* Q(z_2^* R^*)} \left\{ e^{-z_2^*(1-R^*)} - \frac{12\eta}{(1-\eta)} \left[\frac{1 - e^{-z_2^*(1-R^*)}}{z_2^* R^*} \right] - \frac{72\eta^2}{(1-\eta)^2} \left[\frac{1 - (1-R^*)z_2^* - e^{-z_2^*(1-R^*)}}{(z_2^* R^*)^2} \right] \right\} \end{aligned} \quad (5.79)$$

combinadas de la forma

$$g(\sigma) = g_0(\sigma) e^{g_1(\sigma)} \quad (5.80)$$

A partir de la ec. 5.41 podremos calcular la correspondiente contribución de cadena y para las contribuciones de segmento individual a_{esf} , recurriremos al desarrollo perturbativo especificado en el Apéndice A.

5.3.4 Ecuación de estado SAFT de Chen y Mi

Sobre la base de un modelo *SAFT*, Chen y Mi han realizado un conjunto de interesantes modificaciones, que a la postre se han mostrado altamente eficaces, al menos para ciertos fines. En su modelo [Chen y Mi, 2001], el habitual término de referencia de esferas duras es cambiado por uno de *HCB* y añaden un cuarto término que tiene en cuenta correcciones de la interacción atractiva con características propias de la contribución de cadena. Se genera así un término mixto, al que denominamos $a_{chain-seg}$, para dar lugar a la estructura general de la ec. 5.54.

Su modelo esta constituido por una cadena de cuerpos convexos duros a los que se añade una interacción atractiva de pozo cuadrado. Por simplicidad, esta parte de la ecuación de estado, que no resulta sencilla de definir analíticamente, es tomada en cuenta mediante términos que coinciden esencialmente con la *eos BACK*, es decir una parte repulsiva de tipo Boublik para *HCB* [Boublik et al., 1983]

$$a_{rep}^{HCB} = m \left[\frac{\alpha^2}{(1-\eta)^2} - \frac{(\alpha^2 - 3\alpha)}{(1-\eta)} - (1-\alpha^2) \ln(1-\eta) - 3\alpha \right] \quad (5.81)$$

y una parte atractiva descrita mediante la parametrización de Alder, Chen y Kreglewski para el argón

$$a_{att} = m \sum_{j=1}^4 \sum_{m=1}^{k_j} D_{jk} T^{*(-j)} \rho^{*k} \quad (5.82)$$

El término de cadena a_{chain} , es obtenido a partir de la ec. 5.41, pero debe ser coherente con el tipo de segmento elegido. Es por ello que la *RDF* en el punto de contacto, se hace coincidir con la expresión de Boublik

$$g^{HCB}(d) = \frac{1}{(1-\eta)} + \frac{3(1+\alpha)\alpha\eta}{(1-\eta)^2(1+3\alpha)} + \frac{2\alpha^2\eta^2}{(1-\eta)^3(1+3\alpha)} \quad (5.83)$$

generando la contribución de cadena

$$a_{chain} = (1-m) \ln g^{HCB}(d) \quad (5.84)$$

Por último Chen y Mi incluyen un cuarto término, argumentando la dificultad que presentan las *eos* tipo *SAFT* para describir correctamente el punto crítico de los fluidos reales integrados por grandes cadenas moleculares, como los hidrocarburos. En su opinión, gran parte del desacuerdo se centra en que un modelo *SAFT* clásico, considera fuerzas de dispersión entre los segmentos (intra e intermoleculares), tales que generan una energía libre, simplemente proporcional al número de segmentos. Es decir, que la energía libre de interacción entre segmentos, es la misma antes y después de ser enlazados en cadenas. Esta aproximación puede llegar a tener escaso sentido si se tienen en cuenta los efectos de apantallamiento que necesariamente se generan al plegarse las cadenas en diferentes conformaciones, interponiéndose segmentos intermedios. De esta forma, la energía libre de interacción, una vez formada la cadena, debería ser solo una cierta fracción f de la energía libre de los m segmentos aislados

$$a_{chain-seg} = f a_{att} \quad (5.85)$$

Naturalmente, el problema es encontrar una expresión adecuada para el factor f , si bien los autores mediante argumentos semiempíricos, llegan a la conclusión de que puede quedar adecuadamente calculado mediante

$$f \simeq \lambda \frac{a_{chain}^{HCB}}{a_{rep}} \quad (5.86)$$

siendo ($\lambda = 1.75$) una constante, igual para todos los fluidos con tipos de interacción comparables. La energía libre correspondiente a los efectos de dispersión una vez formadas las cadenas, será finalmente

$$a_{chain-seg} = \lambda \frac{a_{chain}^{HCB}}{a_{rep}} a_{att} \quad (5.87)$$

que presenta signo positivo, es decir, un atenuador del término atractivo a_{att} , siempre negativo.

Tras derivar la energía libre residual, se obtiene una ecuación de estado analítica, cuyos términos generales son

$$Z = Z_{rep}^{HCB} + Z_{att} + Z_{chain} + Z_{chain-seg} \quad (5.88)$$

$$Z_{rep}^{HCB} = 1 + m \left[\frac{(3\alpha + 1)\eta + (3\alpha^2 - 3\alpha - 2)\eta^2 - (\alpha^2 - 1)\eta^3}{(1 - \eta)^3} \right] \quad (5.89)$$

$$Z_{att} = m \sum_{j=1}^4 \sum_{m=1}^{k_j} k D_{jk} T^{*(-j)} \rho^{*k} \quad (5.90)$$

$$Z_{chain} = (1 - m) \frac{(5\eta - 2\eta^2)}{(1 - \eta)(2 - \eta)} \quad (5.91)$$

$$Z_{chain-disp} = \lambda \left[\left(\frac{a_{att}}{a_{HCB}} \right) Z_{chain} + \left(\frac{a_{chain}}{a_{HCB}} \right) Z_{att} - \left(\frac{a_{chain} a_{att}}{a_{HCB}^2} \right) Z_{rep}^{HCB} \right] \quad (5.92)$$

A diferencia de las *eos SAFT* consideradas con anterioridad, esta presenta 4 parámetros ajustables, los tres correspondientes a los modelos *SAFT* convencionales (ϵ , σ , m) más un cuarto parámetro α , relacionado con la expresión de *HCB*.

5.3.5 Ecuación de estado *SAFT* de Sadowski

Sadowski ha realizado un interesante estudio en el que, a partir de datos de simulación de cadenas moleculares de esferas duras con interacción *SW*, obtiene como principal conclusión que la conectividad de las esferas en una cadena, no influye solamente en la parte repulsiva, tal y como plantea el modelo *SAFT*, sino también en la parte atractiva. Su argumentación se centra en que el cociente de las interacciones accesibles (N_k) en un sistema con cadenas de m segmentos y el equivalente en un sistema que tiene el mismo número de segmentos, pero en forma de partículas aisladas, puede ser estimado mediante el cociente de los valores de la *RDF* de esferas duras en el contacto

$$\frac{N_m}{N_1} = \frac{g_m(\sigma)}{g_1(\sigma)} = \frac{Z_m^{att}}{Z_1^{att}} \quad (5.93)$$

el cual también resulta ser equivalente a la relación de los respectivos factores de compresibilidad. Para el sistema de esferas duras aisladas, puede utilizarse la expresión obtenida de la solución *PY*, mientras que para el valor de contacto de cadenas duras, Chiew ha desarrollado también una

expresión analítica basada en la misma solución *PY*. De esta forma tendremos [*Chiew, 1990 y 1991*]

$$g_1(\sigma) = \frac{2+\eta}{2(1-\eta)^2} \quad g_m(\sigma) = \frac{2+(3m-2)\eta}{2m(1-\eta)^2} \quad (5.94)$$

y por tanto, según la ec. 5.93

$$\frac{Z_m^{att}}{Z_1^{att}} = (2m-1) \frac{[2+(3m-2)\eta]}{2+\eta} \quad (5.95)$$

que liga el factor de compresibilidad de la contribución de interacciones de una cadena de m segmentos (Z_m^{att}), con el de la contribución propia de un solo segmento (Z_1^{att}). Obsérvese que la ecuación *SAFT* en su formulación original, considera para este mismo cociente, una relación mucho más simplificada

$$\frac{Z_m^{att}}{Z_1^{att}} = m \quad (5.96)$$

en seria discrepancia con los datos de simulación, que se asemejan mucho más al comportamiento descrito por la ec. 5.95. Utilizando esta modificación, Sadowski ha desarrollado una nueva ecuación de estado con la forma general [*Sadowski, 1998*]

$$Z = m Z_{HS} + (2m-1) \frac{[2+(3m-2)\eta]}{2+\eta} Z_1^{att} + Z_{chain} \quad (5.97)$$

pero la parte atractiva de un segmento (Z_1^{att}), es descrita a nuestro modo de ver de una forma demasiado simplista, por un término de campo medio

$$Z_1^{att} = -\frac{a(T)}{kT} \rho \quad (5.98)$$

donde $a(T)$ es una cierta parametrización empírica para *SW*.

5.3.6 Ecuación de estado *PC-SAFT*

Una visión alternativa, tal vez conceptualmente más rigurosa que la *TPT* pero bastante más difícil de

llevar a la práctica, es partir de una cadena formada por m segmentos de esferas duras, cuyas propiedades son bien conocidas, y someterla a un proceso perturbativo para dotar a cada uno de los segmentos de una cierta interacción atractiva.

El formalismo teórico, comienza con un desarrollo de perturbaciones de Barker y Henderson, en el que el sistema de referencia es la propia cadena de esferas duras (HC). De esta forma, la serie puede ser escrita como [Gross y Sadowski, 2000; 2001]

$$a^{res} = a_{HC} + a_{pert} \quad (5.99)$$

donde el término de cadena dura se puede calcular mediante la TPT

$$a_{HC} = m a_{HS}^{seg} + (1-m) \text{Ln } g^{seg}(d) \quad (5.100)$$

$$a_{HC} = m \frac{(4\eta - 3\eta^2)}{(1-\eta)^2} + (1-m) \text{Ln } \frac{(2-\eta)}{2(1-\eta)^3} \quad (5.101)$$

Por otra parte, los términos perturbativos de primero y segundo orden, para un potencial entre segmentos de tipo SW , puede ser formalmente escrito como

$$a_{pert} = a_1 + a_2 \quad (5.102)$$

$$a_1 = -2\pi \rho \sigma^3 \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right) \sum_{\alpha}^m \sum_{\beta}^m \int_1^{\lambda} g_{\alpha\beta}^{HC}(x, m, \rho) x^2 dx \quad (5.103)$$

$$a_2 = -\pi \rho \sigma^3 m kT \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{HC} \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \sum_{\alpha}^m \sum_{\beta}^m \int_1^{\lambda} g_{\alpha\beta}^{HC}(x, m, \rho) x^2 dx \right] \quad (5.104)$$

donde

$$\kappa_{HC} = kT \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{HC} = \left(Z_{HC} + \rho \frac{\partial Z_{HC}}{\partial \rho} \right)^{-1} \quad (5.105)$$

$$\kappa_{HC} = \left[1 + m \frac{(8\eta - 2\eta^2)}{(1-\eta)^4} + (1-m) \frac{(20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4)}{(1-\eta)^2 (2-\eta)^2} \right]^{-1} \quad (5.106)$$

La función de distribución radial de una cadena de esferas duras es difícil de calcular, tanto en su formulación básica punto-punto $g_{\alpha\beta}$ como en cualquier valor promedio sobre el conjunto de la cadena. Se han propuesto varias expresiones para tal fin [Chiew, 1991; Tang y Lu, 1996; Chang y Kim, 1999], tales que

$$\sum_{\alpha}^m \sum_{\beta}^m g_{\alpha\beta}^{HC}(x, m, \rho) = m^2 g^{HC}(x, m, \rho) \quad (5.107)$$

pero no resulta posible obtener expresiones analíticas para las ecs. 5.103 y 5.104. Gross y Sadowski han propuesto expresiones que parametrizan estos resultados mediante

$$a_1 = -2\pi \rho \sigma^3 \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right) m^2 \int_1^{\lambda} g^{HC}(x, m, \rho) x^2 dx = -12 \frac{\eta}{T^*} m^2 I_1(m, \eta) \quad (5.108)$$

$$a_2 = -\pi \rho \sigma^3 m^3 \kappa_{HC} \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \int_1^{\lambda} g^{HC}(x, m, \rho) x^2 dx \right] = -6 \frac{\eta}{T^{*2}} m^3 \kappa_{HC} I_2(m, \eta) \quad (5.109)$$

con

$$I_1(m, \eta) = \sum_{i=0}^6 a_i(m) \eta^i \quad a_i(m) = a_{0i} + \left(1 - \frac{1}{m}\right) a_{1i} + \left(1 - \frac{1}{m}\right) \left(1 - \frac{2}{m}\right) a_{2i} \quad (5.110)$$

$$I_2(m, \eta) = \sum_{i=0}^6 b_i(m) \eta^i \quad b_i(m) = b_{0i} + \left(1 - \frac{1}{m}\right) b_{1i} + \left(1 - \frac{1}{m}\right) \left(1 - \frac{2}{m}\right) b_{2i} \quad (5.111)$$

Nótese que, como los propios autores admiten, este tipo de planteamiento donde el sistema de referencia es una cadena completa de esferas duras, engloban de forma natural las correcciones que en principio parecen necesarias para relacionar las contribuciones de segmentos aislados y las de segmentos encadenados [Sadowski, 1998], constituyendo una versión mejorada de la ec. 5.97.

En versiones posteriores [Gross y Sadowski, 2001], concluyen que el potencial de pozo cuadrado simple, puede resultar convenientemente reemplazado por uno de doble escalón, idéntico al de la *eos* BACK, por lo que el diámetro de esfera equivalente adquiere dependencia con la temperatura, que es fijada por

$$R(T) = \sigma \left(1 - 0.12 e^{-\frac{3\varepsilon}{kT}} \right) \quad \rightarrow \quad \eta = \frac{\pi}{6} \rho R^3(T) \quad (5.112)$$

y que incluso el valor teórico de los coeficientes de correlación a_i y b_i pueden ser convenientemente redefinidos para describir sustancias reales.

Más adelante evaluaremos el alcance de esta ecuación de estado en comparación con otras ecuaciones *SAFT*, pero solo en cadenas moleculares donde parece tener algo más de aplicación. En pequeñas moléculas simples, los resultados preliminares muestran muy escasa competitividad frente a otras propuestas *SAFT*.

5.3.7 Ecuaciones de estado *SAFT* para los potenciales de Kihara y de Mie

Las ecuaciones de estado que hemos propuesto para los potenciales de Kihara y de Mie, desembocan de forma natural en las respectivas *eos SAFT*, con tan solo identificar los términos de segmento y de cadena en la ec. 5.51. Tal y como ya comentamos a lo largo del Capítulo 3 y en el *Apéndice A*, pueden obtenerse ecuaciones de estado analíticas, mapeando el potencial en cuestión mediante combinaciones de colas de Yukawa. El planteamiento que ya ha sido descrito para el potencial de Lennard-Jones en el epígrafe anterior, puede ser generalizado a los potenciales de Kihara y de Mie mediante el uso de las parametrizaciones descritas respectivamente en las ecs. 3.66-3.68, 3.72 y 3.81-3.84. Igualmente las mismas expresiones vistas en las ecs. 5.78-5.80, siguen siendo válidas para el cálculo de los valores de contacto de las esferas con los respectivos potenciales de Kihara y Mie.

5.4 Aplicación de ecuaciones de estado *SAFT* al estudio de fluidos moleculares simples

Existe una cierta ambigüedad acerca de los objetivos de aplicación de cualquier modelo *SAFT*. Si bien, todo el formalismo teórico de la *TPT* está encaminado a la descripción de cadenas moleculares, el número de segmentos de la cadena no puede ser fácilmente prefijado a priori. La razón principal es que la *TPT* está pensada para modelizar cadenas de segmentos, en principio esféricos, pero en cualquier caso, no solapantes. En la realidad los posibles segmentos en que se podría dividir una cadena real, pueden entenderse como parcialmente solapados y con un menor grado de libertad de movimiento entre ellos que el asociado a un conjunto de uniones libres entre esferas tangentes. Es por ello que el número de segmentos de la cadena (m) debe obtenerse por ajuste optimizado a los datos experimentales, observándose valores en general más pequeños que el supuesto número de segmentos en que cabría dividir una cadena, por ejemplo de hidrocarburo. En el fondo esta ambigüedad faculta extender el modelo *SAFT* a moléculas pequeñas y de estructura rígida, donde en principio cabría hablar de un solo segmento, pero puesto que el parámetro m toma un valor arbitrario, puede ajustarse también a datos experimentales de pequeñas moléculas rígidas, aun a costa de perder gran parte del significado teórico original. La experiencia demuestra que esta práctica, más allá de la teoría, ha supuesto un importante avance en el uso de ecuaciones de estado para moléculas de muy diverso tipo.

A lo largo de este epígrafe, discutiremos el alcance de esta estrategia y su comparación directa con otras alternativas. Para tal fin, recurriremos a las mismas sustancias y rango de datos experimentales que hemos utilizado en el Capítulo 4 (ver Tablas 4.3 y 4.4). La predicción de estos datos ha sido analizada con algunas de las ecuaciones de estado que hemos descrito con anterioridad y cuya nomenclatura abreviada queda fijada en la Tabla 5.1. Una descripción más extensa de la formulación analítica para cada una de ellas, se encuentra en el *Apéndice D*. En la Tabla 5.2 se encuentran resumidos las desviaciones y estimadores estadísticos obtenidos, todo ello siguiendo las mismas líneas y consideraciones que ya han sido presentadas en el Capítulo 4 para ecuaciones de estado de sustancias reales simples.

A través de las desviaciones de la Tabla 5.2, puede verse de nuevo el magnífico comportamiento de las *eos* que presentamos para los potenciales de Kihara y de Mie, ahora en su formulación *SAFT*, donde las ecuaciones perturbativas desarrolladas en el Capítulo 3, constituyen ahora las contribuciones de segmento. El valor de contacto para la función de distribución radial, también podría beneficiarse de la estimación mejorada que se obtiene con el desarrollo de Tang y Lu.

En primer lugar destacamos que la formulación *SAFT* de las ecuaciones desarrolladas para los potenciales de Kihara y de Mie, vuelven a comportarse de forma muy ventajosa frente a otras *eos* clásicas de tipo *SAFT*. En concreto hay mucha diferencia práctica con las *eos SAFT* para Lennard-Jones, incluso con la versión mejorada de Tang y Lu, que ya de por sí es bastante mejor que la de Chapman, una de las formulaciones tradicionalmente más exitosas de la *SAFT* [Chapman, Gubbins, Jackson y Radosz, 1990]. El peor comportamiento se encuentra, como bien podría ser previsible, en la *eos* para pozo cuadrado [Huang y Radosz, 1990], que es en realidad una versión muy próximamente relacionada con la *eos BACK*.

En cualquier caso, la verdadera extrapolación de la *BACK* hacia una estructura *SAFT*, corresponde a la *eos* de Chen y Mi (*SAFT HCB*) [Chen y Mi, 2001]. Puede matizarse el alcance de algunas de las modificaciones introducidas por esta ecuación. Tal como vimos en el apartado anterior, esta ecuación incluye un término de interacciones cruzadas segmento-cadena, el cual alcanza su pleno significado en cadenas moleculares. Si eliminamos este término, la *eos* resultante es la propia *BACK* con una contribución de cadena típica de la *SAFT*. Aunque no figuran en la Tabla 5.2, hemos analizado el comportamiento de esta simplificación, y se sitúa entre las dos *SAFT* para *LJ*. A juzgar por el nivel mucho más alto que se alcanza con la *SAFT HCB*, es evidente que el término de contribución cruzada debe jugar un papel realmente importante, que en pequeñas moléculas detenta un significado aun más oscuro que la propia contribución de cadena. La versión *VR-SAFT* para pozo cuadrado, también con cuatro parámetros ajustables, se sitúa a un nivel global muy semejante al de la *SAFT HCB*, pero tampoco la supera en la predicción del equilibrio líquido-vapor.

Las ecuaciones *SAFT* construidas a partir de nuestras *eos* para los potenciales de Mie y Kihara, ofrecen un magnífico comportamiento, tanto en la región de fase única como en el equilibrio líquido-vapor. Tan solo la *SAFT HCB*, ofrece desviaciones menores en la región de coexistencia, algo que no debe extrañar si tenemos en cuenta que la constante λ de la ec. 5.86, ha sido especialmente optimizada en esta región, dejando que las desviaciones de alta presión sean mucho más altas. Como en ocasiones precedentes, hay una cierta ventaja de la versión para el potencial de Mie frente a la de Kihara.

eos	potencial	parámetros ajustables	desarrollo	referencia	MDA ⁽¹⁾ (bar)	MDR ⁽¹⁾ (%)	MDA ⁽²⁾ (bar)
SAFT SW	SW	3	Parametrización BACK	Huang y Radosz, 1990	10.62	16.67	0.65
SAFT LJ-1	LJ	3	Parametrización de Cotterman	Chapman <i>et al</i> , 1990	10.21	14.18	0.22
SAFT LJ-2	LJ	3	Perturbaciones de Tang y Lu	Tang y Lu, 2000	7.58	11.76	0.21
SAFT HCB	SW-HCB	4	Modelización de Chen y Mi	Chen y Mi, 2001	7.12	10.46	0.14
VR-SAFT	SW	4	Parametrización de rango variable	Gil-Villegas <i>et al</i> , 1996	7.65	9.50	0.19
Kihara-SAFT	Kihara	4	Perturbaciones de Tang y Lu	esta tesis	5.60	8.51	0.17
Kihara-SAFT multip	Kihara + multipolos	4	Perturbaciones de Tang y Lu	esta tesis	4.82	7.23	0.17
Mie-SAFT	Mie	4	Perturbaciones de Tang y Lu	esta tesis	4.43	7.03	0.18

Tabla 5.1: Desviaciones medias obtenidas con varias alternativas de eos SAFT aplicadas a la predicción de los datos experimentales de las 6 sustancias, simples y de estructura rígida, que se han utilizado como prueba en este estudio. Las desviaciones marcadas con ⁽¹⁾ han sido calculadas directamente a partir de la ecuación de estado sobre el conjunto de datos de fase única. Las desviaciones con el indicador ⁽²⁾ se calcularon resolviendo el sistema de ecuaciones para el equilibrio termodinámico a las temperaturas experimentales de equilibrio líquido-vapor. MDA (media de las desviaciones absolutas), MDR (media de las desviaciones relativas)

eos	potencial	param	conjunto datos PVT		coexistencia
			MDA (bar)	DA ⁽¹⁾ (bar)	Líqu. - Vapor MDA (bar)
SAFT SW	SW	3	10.62	3.82	0.65
SAFT LJ-1	LJ	3	10.21	4.09	0.22
SAFT LJ-2	LJ	3	7.58	3.00	0.21
VR-SAFT	SW	4	7.65	2.11	0.19
SAFT HCB	SW	4	7.12	5.75	0.14
Kihara-SAFT	Kihara	4	5.60	1.88	0.17
Mie-SAFT	Mie	4	4.43	1.81	0.18

Tabla 5.2: Desviaciones medias (para el conjunto de las 6 sustancias de prueba: CH₄, CF₄, CO₂, C₂H₄, C₆H₆, SF₆) obtenidas con diferentes ecuaciones de estado. Las siglas de nomenclatura están especificadas en la Tabla 5.1. MDA (media de las desviaciones absolutas), DA (fluctuación de la desviación absoluta media). La columna encabezada con la abreviatura *param*, indica el número de parámetros ajustables en cada ecuación de estado.

Aun así en el caso de la *SAFT* debemos constatar un cierto comportamiento anómalo en el valor alcanzado por los parámetros de ajuste, sin que hayamos sido capaces de modificarlo. De esta forma, la *Mie-SAFT* para las sustancias CF₄, CO₂, C₂H₄ y SF₆, tiende a encontrar valores del exponente repulsivo n muy superiores al valor de 50, el límite práctico para el que se ha diseñado nuestra correlación. Simultáneamente el valor del número de segmentos en estas sustancias, tiende a valores $m \approx 0.5$, demasiado pequeños para lo que se observa en otras versiones de la *SAFT*. No podemos descartar que este comportamiento patológico pueda corregirse mediante alguna combinación de estimaciones iniciales, o mediante restricciones en el rango de variación de los parámetros, pero nosotros no hemos sido capaces de encontrar una solución satisfactoria. La capacidad predictiva de esta *Mie-SAFT* es asombrosamente buena, aun cuando el potencial intermolecular tenga un comportamiento tan abrupto (repulsión vertical y muy corto alcance). Por el contrario, la *Kihara-SAFT* presenta un comportamiento completamente normal, con valores muy razonables de los parámetros de ajuste. En las Tablas 5.3 y 5.4, pueden consultarse estos resultados.

En cualquier caso, parece claramente demostrada la superioridad la vía *SAFT* sobre las simples *eos* de segmento esférico único, para describir el comportamiento de moléculas simples, a pesar de la más débil justificación inicial de su aplicación en estos casos. Aun así, en el capítulo anterior fue presentada una alternativa, estrictamente válida para moléculas simples y rígidas, que podría tener una calidad comparable. Nos referimos a las correcciones simplificadas de anisotropía, basadas en el

ecuación de estado Kihara-SAFT									
sustancia	ϵ (J / K)	σ (Å ³)	x_s	m	MDA ⁽¹⁾ (bar)	MDR ⁽¹⁾ (%)	ID ⁽¹⁾ (%)	MDA ⁽²⁾ (bar)	MDR ⁽²⁾ (%)
CH ₄	114.831	3.4466	-0.0878	1.2260	3.42	2.01	3.02	0.15	0.12
CF ₄	227.087	3.7690	0.2943	1.4139	6.77	6.98	10.59	0.22	0.19
CO ₂	85.2322	2.0649	-0.1445	4.4342	4.21	1.73	2.95	0.32	0.07
C ₂ H ₄	295.629	4.1264	0.2311	0.9808	5.72	19.72	25.10	0.07	0.40
C ₆ H ₆	278.732	3.4652	0.0437	2.8676	9.94	11.33	14.90	0.07	3.57
SF ₆	186.344	3.2875	0.1234	2.6285	3.51	9.28	14.82	0.16	0.10

Tabla 5.3: Valores de los parámetros de ajuste y desviaciones medias obtenidas con la eos *SAFT-Kih*, para cada una de las 6 sustancias de prueba. Las desviaciones marcadas con ⁽¹⁾ han sido calculadas directamente a partir de la ecuación de estado sobre el conjunto de datos de fase única. Las desviaciones con el indicador ⁽²⁾ se calcularon resolviendo el sistema de ecuaciones para el equilibrio termodinámico a las temperaturas experimentales de equilibrio líquido-vapor. MDA (media de las desviaciones absolutas), MDR (media de las desviaciones relativas), ID (índice de desviaciones)

ecuación de estado Mie-SAFT									
sustancia	ϵ (J / K)	σ (Å ³)	n	m	MDA ⁽¹⁾ (bar)	MDR ⁽¹⁾ (%)	ID ⁽¹⁾ (%)	MDA ⁽²⁾ (bar)	MDR ⁽²⁾ (%)
CH ₄	134.067	3.6288	11.0708	1.0574	3.33	2.01	2.99	0.15	0.11
CF ₄	388.947	5.4537	97.2435	0.5508	3.09	3.33	4.98	0.18	0.43
CO ₂	530.610	4.8360	92.0729	0.5102	4.29	2.17	3.41	0.48	0.16
C ₂ H ₄	578.865	6.2781	105.756	0.3394	2.82	14.93	17.58	0.05	0.48
C ₆ H ₆	314.591	3.7184	13.4563	2.3554	9.85	11.26	14.80	0.07	3.63
SF ₆	519.764	5.7289	103.041	0.6537	3.20	8.48	13.52	0.18	0.16

Tabla 5.4: Valores de los parámetros de ajuste y desviaciones medias obtenidas con la eos *SAFT-Mie*, para cada una de las 6 sustancias de prueba. Todos los símbolos tienen el mismo significado que en la Tabla 5.3.

uso del parámetro δ , tal como lo hacen Miyano y Masuoka. Allí se demostró la ventaja práctica de introducir este cuarto parámetro de ajuste, pero cabe la duda acerca de si este planteamiento será más o menos ventajoso que la alternativa *SAFT*.

Hemos realizado una comparación directa de los resultados alcanzados mediante ambos tipos de ecuaciones de estado, aplicados a las mismas seis moléculas simples de prueba. En la Tabla 5.5, se recogen simultáneamente estos resultados. De ella parece deducirse que:

- El uso del parámetro δ , afectando a la contribución atractiva (*eos-Kih* δ_{att} , 4 parámetros), no parece ser mejor que la *Kihara-SAFT* (4 parámetros), aunque evidentemente sí es mejor que la (*eos-Kih*, 3 parámetros).
- Si el factor δ incluye también las contribuciones multipolares, que son igualmente de carácter atractivo (*eos-Kih* $\delta_{att+ind+multip}$, 4 parámetros), los resultados parecen mejorar notablemente los de la *Kihara-SAFT*.

eos	potencial	param	conjunto datos PVT		coexistencia
			MDA ⁽¹⁾ (bar)	DA ⁽¹⁾ (bar)	Líqu. - Vapor MDA ⁽²⁾ (bar)
eos-Kih	Kihara	3	7.81	2.75	0.26
eos-Kih δ_{att}	Kihara	4	6.66	3.17	0.25
eos-Kih $\delta_{att+ind+multip}$	Kihara	4	4.36	1.82	0.19
Kihara-SAFT	Kihara	4	5.60	1.88	0.17

Tabla 5.5: Desviaciones medias (para el conjunto de las 6 sustancias de prueba: CH₄, CF₄, CO₂, C₂H₄, C₆H₆, SF₆) obtenidas con diferentes ecuaciones de estado. Las siglas de nomenclatura están especificadas en la Tabla 5.1, salvo δ_{att} y $\delta_{att+ind+multip}$ que corresponden a los esquemas definidos en las ecs. 4.101 y 4.102, respectivamente. Las desviaciones marcadas con ⁽¹⁾ han sido calculadas directamente a partir de la ecuación de estado. Las desviaciones con el indicador ⁽²⁾ se calcularon resolviendo el sistema de ecuaciones para el equilibrio termodinámico a una temperatura fijada. MDA (media de las desviaciones absolutas), DA (fluctuación de la desviación absoluta media). La columna encabezada con la abreviatura *param*, indica el número de parámetros ajustables en cada ecuación de estado.

Como ya se concluía en el capítulo anterior, la descripción exhaustiva de la termodinámica de sustancias reales, incluso las estructuralmente simples, podrían requerir un nivel de sofisticación algo más elevado que el ofrecido por *eos* para potenciales esféricos, incluso de hasta tres parámetros ajustables. La necesidad de contemplar de alguna forma, tal vez simplemente a nivel efectivo, la propia geometría molecular, puede quedar cubierta por estrategias como la de la corrección que aporta el parámetro δ , o incluso como hemos comprobado, mediante *eos SAFT*, en las que el parámetro *m* efectivo y las contribución de cadena, juegan este mismo papel.

Quizás la conclusión más general que puede extraerse, sería de nuevo la conveniencia de poder contar con una ecuación de estado para la contribución de segmento, que recoja lo más fielmente posible, las diversas anisotropías de la molécula, incluidas las multipolares. Obsérvese que pese al notable avance que en este sentido supone trabajar con una ecuación perturbativa *MSA* para Kihara o Mie, que ya podrían ser una buena aproximación al comportamiento de moléculas no esféricas, aun queda un amplio margen de mejora, a juzgar por los resultados obtenidos al introducir un cuarto parámetro. Podría no estar demasiado clara cual es la alternativa a seguir, salvo la resolución perturbativa rigurosa de un modelo multicentro bien diseñado. Tanto la *SAFT* como la corrección δ , ofrecen soluciones parejas. Es posible que esta última tenga un significado físico más directo, y deba ser utilizada como contribución de segmento, reservando el modelo *SAFT* para cadenas de estos segmentos. Ello no es tampoco óbice para que puedan contemplarse otras versiones más sofisticadas de la *TPT* original, por ejemplo mediante una doble estructura *SAFT* de segmento y cadena, cada una de las cuales con su propio valor efectivo del parámetro m , o incluso la alternativa *PC-SAFT*.

5.5 Predicción del diagrama de fases fluidas de n-alcános con *eos SAFT*

Las ecuaciones de estado *SAFT* han sido extensamente aplicadas a la predicción de diversas propiedades de hidrocarburos [Economou y Tsonopoulos, 1997; Pan y Radosz, 1998; Tang, Wang y Lu, 2001; Lafitte et al., 2006; Kalikhman et al., 2011]. Resulta evidente el interés industrial de dichas sustancias, así como en un plano más teórico, la utilización de los n-alcános como sustancias reales idóneas para la prueba de ecuaciones de estado basadas en cadenas moleculares. Es por tanto de gran importancia, comparar el alcance práctico que pueden presentar en este terreno, los distintos modelos teóricos presentados en la literatura. Reconocida ya la superioridad del formalismo *SAFT* frente a modelos *GvdW* con cadena perturbada, vistos en el Capítulo 4, quisiéramos establecer una comparación directa entre nuestra nueva versión de *eos SAFT* para el potencial de Kihara y las ecuaciones *PC-SAFT* [Gross y Sadowski, 2001] y *VR-SAFT* [Gil-Villegas et al., 1997], ya que ambas son probablemente en la actualidad, los modelos de ecuaciones de estado que mayor interés despiertan en la comunidad científica. Ambas han sido descritas en el epígrafe 5.3.

La *PC-SAFT* corresponde a la implementación práctica de un novedoso planteamiento teórico, en el que el sistema de referencia inicial, ya no está constituido por monómeros aislados, sino por cadenas de esferas duras. Pese a la dificultad del manejo de la función de distribución radial de este tipo de sistemas, los autores logran establecer una adecuada parametrización de los resultados (ecs. 5.110 y 5.111). De hecho, uno de los principales éxitos de la *PC-SAFT*, radica en la sencillez de su estructura matemática. Más aún, los resultados inicialmente descritos para cadenas cuyos monómeros interaccionan con un potencial de pozo cuadrado simple ($\lambda = 1.5$) [Gross y Sadowski, 2000], son susceptibles de una generalización cualitativa, asumiendo que la interacción con otros potenciales más realistas, como el de Lennard-Jones, puede ser descrita mediante la misma funcionalidad matemática. Siguiendo el espíritu de la *eos BACK* (ver Cap.3) [Chen y Kreglewski, 1977], que ha demostrado ampliamente lo exitoso de su planteamiento, la correlación matemática que describe la contribución atractiva de un potencial teórico, es forzada a la descripción de sustancias reales. Para

ello, los coeficientes de la correlación son simplemente reajustados para reproducir datos experimentales, dando lugar a nuevas versiones de la *PC-SAFT* [Gross y Sadowski, 2001] especialmente adaptadas a la descripción de n-alcenos. La consideración de interacciones realistas, fuerza la inclusión de un potencial repulsivo blando, el cual de nuevo es modelizado, según el típico esquema *BACK* de pozo cuadrado con doble escalón, que se traduce en un diámetro de esfera dura equivalente, que los autores fijan mediante la expresión de la ec. 5.112.

La *VR-SAFT* parte de un planteamiento más conservador dentro del formalismo *TPT* básico. Su principal aporte se centra en la utilización de una nueva vía, de notable elegancia y simplificación práctica, que permite la descripción analítica de potenciales intermoleculares con un tercer parámetro ajustable, más allá de los habituales ε y σ , que son fácilmente incorporados a las variables reducidas de temperatura y densidad, respectivamente. Por el contrario, otros parámetros que modifican específicamente el alcance del potencial o la pendiente de la contribución repulsiva, no pueden ser incorporados de la misma forma, y han constituido desde antiguo una notable dificultad en la formulación de ecuaciones de estado más realistas. De esta forma, potenciales más prometedores para describir las sustancias reales, como el potencial de pozo cuadrado con distancia de alcance variable ($\lambda = r_c / \sigma$), el potencial de Mie con exponente repulsivo (n), o el mismo potencial de Kihara que venimos manejando, con diámetro de núcleo repulsivo ($x_s = r_s / \sigma$), también ajustable, se han resistido tradicionalmente a la formulación de ecuaciones de estado suficientemente simples. El método de Gil-Villegas y colaboradores, pasa por explotar una estrategia que de nuevo recuerda los argumentos de la *eos BACK*. Sobre una estructura inicial de desarrollo perturbativo de Barker y Henderson para un potencial de pozo cuadrado, formalmente analítica, se admite que la influencia del tercer parámetro del potencial puede ser contemplada mediante el uso de una densidad efectiva, que en el fondo responde a una parametrización empírica simple con el nuevo parámetro. Este planteamiento ha sido aplicado con éxito al desarrollo de una ecuación de estado para *SW* en la que el parámetro λ puede ser libremente ajustado dentro de un amplio intervalo [Gil-Villegas *et al.*, 1997], y más recientemente a una *eos* para el potencial de Mie [Laffitte *et al.*, 2006], pero esta vez con una variación muy restringida del exponente repulsivo del potencial ($7 \leq n \leq 12$), el cual solo tendría cierta justificación en alcanos, donde cabe esperar que las interacciones de los grupos CH_2 y CH_3 puedan ser descritas con valores de n , dentro de este intervalo.

Por nuestra parte, abordamos el estudio de cadenas moleculares mediante la *Kihara-SAFT*, también con cuatro parámetros ajustables. La flexibilidad que aporta este potencial, capaz de describir el comportamiento de moléculas con un amplio espectro de geometrías y características, tal y como se argumentó en el capítulo 4, se ve reforzada por la también comprobada superioridad del formalismo perturbativo de Tang y Lu frente al de Barker y Henderson. Cabe esperar a priori, que esta nueva formulación de la *SAFT*, ofrezca ciertas ventajas predictivas sobre los modelos actualmente al uso.

Para verificar este comportamiento, haremos uso de una extensa colección de datos experimentales [Lemmon *et al.*, *NIST Standard Reference Database*, 2012], aproximadamente 90 por sustancia, para todos los alcanos de la serie homóloga C_1 a C_{10} . En principio, la disponibilidad de datos experimentales abarca un intervalo muy amplio, desde presiones ínfimas a más de 40 veces la presión crítica. La descripción mediante argumentos teóricos puros de este rango de valores es una prueba sin duda muy exigente. Nosotros hemos optado por realizar nuestro estudio comparativo seleccionando en cada hidrocarburo, datos de la curva de coexistencia líquido-vapor hasta valores mínimos de 0.05

veces la presión crítica, junto a datos de fase única con presiones máximas de hasta 15 veces la presión crítica. En este conjunto, fueron incluidos algunos datos aislados de condiciones subcríticas a baja densidad (región del gas). La posibilidad de incluir datos semejantes pero de alta densidad (región del líquido denso) también fue contemplada y finalmente descartada ante las dificultades que parecían presentar todas las *eos* sometidas a prueba en esta región. En efecto, incluir datos en de esta región, donde la pendiente de las isothermas es muy elevada y se produce un abrupto cambio en las oscilaciones de los bucles de Maxwell-van der Waals, justo a la salida de la región de coexistencia, desestabiliza en gran medida la coherencia del comportamiento de las *eos* en el resto del diagrama de fases. Como ya se comentó en el Capítulo 3, al hacer un análisis de la ecuación perturbativa de Kihara, en esta región podrían estar produciéndose notables acoplamientos de moléculas (clusters), haciendo inoperantes la elección de simples sistemas de referencia esféricos, en el desarrollo perturbativo. Curiosamente, la ecuación de Kihara que proponemos, es de nuevo la que más estable se mantiene de las cuatro *eos* analizadas, al incluir estos datos de alta densidad y baja temperatura.

En cualquier caso, tras descartar los datos mencionados para analizar más nítidamente el comportamiento de las cuatro ecuaciones de estado elegidas, podemos concluir la existencia de una cierta semejanza práctica entre las ecuaciones *VR-SAFT*, *PC-SAFT* y *Kihara-SAFT*, mientras que la *LJ-SAFT*, claramente y como cabría esperar, se aleja del nivel de exactitud de las anteriores. Aun así, ligeras matizaciones pueden establecerse entre ellas y, desde luego, cabe hacer una importante reflexión acerca del fundamento teórico y rango de aplicabilidad de las mismas. En la tabla 5.6 se ofrecen datos de las desviaciones medias para los 10 hidrocarburos, obtenidas en las regiones de coexistencia y de fase única.

eos	referencia	número de parámetros	región fase única $0.05 P_c \leq P(\text{bar}) \leq 15 P_c$		región de coexistencia
			MDA (bar)	DA máx. (bar)	MDA (bar)
LJ-SAFT	<i>Tang et al. 2001</i>	3	5.40	1.11	0.41
PC-SAFT (SW)	<i>Gross y Sadowski, 2001</i>	3	5.66	0.81	0.25
VR-SAFT (SW)	<i>Gil-Villegas et al., 1997</i>	4	4.92	1.48	0.40
Kihara-SAFT	<i>esta tesis</i>	4	3.30	0.68	0.37

Tabla 5.6: Resumen de las desviaciones obtenidas con diversos modelos de *eos SAFT* en la predicción de la presión de n-alcenos ($C_1 - C_{10}$). *MDA* y *MDR* son respectivamente las medias de las desviaciones absolutas y relativas obtenidas en el conjunto de alcanos para las regiones de coexistencia y de fase única, limitada en el intervalo $0.05 P_c \leq P(\text{bar}) \leq 15 P_c$. *DA max.* corresponde a la desviación absoluta máxima (valor promedio).

Tal como se observa, las desviaciones absolutas más bajas obtenidas en la región de fase única,

corresponden claramente a la *eos* de Kihara (3.30 bar), mientras que el resto de ecuaciones se ordenan según la secuencia *VR-SAFT* (4.92 bar), *LJ-SAFT* (5.40 bar) y *PC-SAFT* (5.66 bar). La desviación máxima observada, también es mínima en el caso de la *Kihara-SAFT*. Complementariamente, en la Figs. 5.3 y 5.4, podemos observar el comportamiento de las predicciones realizadas con estas ecuaciones de estado en isothermas supercríticas de varios n-alcenos. Observamos así que cualquiera de ellas reproduce razonablemente los datos experimentales, si bien, a simple vista puede determinarse una menor adecuación al hábito experimental en las ecuaciones *VR-SAFT* y *PC-SAFT*, sobre todo en las regiones de media y alta presión.

Aun así, cabe hacer un importante matiz, ya que en las predicciones estrictas de la coexistencia líquido-vapor, las menores desviaciones corresponden a la *PC-SAFT* (0.25 bar), mientras que la *eos* de Kihara (0.37 bar) mantiene un nivel intermedio, por debajo de las *eos VR-SAFT* y *LJ-SAFT*, que son prácticamente equiparables (0.40 bar). Este tipo de comportamiento puede verse de manera aun más clarificadora en la Fig. 5.5, donde se han representado simultáneamente las predicciones de tres de estas ecuaciones de estado para la curva de coexistencia. Resultan llamativos, al menos dos comportamientos muy claros. Por una parte, es evidente el magnífico grado de exactitud de la *PC-SAFT*, incluso en la región muy próxima al punto crítico, donde es de esperar que las *eos* clásicas, fracasen. En el extremo opuesto, se sitúa la *Kihara-SAFT* que exhibe su particular patología en esta misma región.

Sin duda, las predicciones basadas en cálculos perturbativos de Tang y Lu, han demostrado su enorme potencialidad para describir el comportamiento de partículas con potenciales de interacción esférico, tanto en condiciones de muy alta presión como a densidades y presiones muy bajas, donde los modelos perturbativos tradicionales, se ven muy comprometidos. En cualquier caso, las predicciones del punto crítico y de su región adyacente, resulta ser extrañamente pobre, con presiones críticas calculadas de hasta 1.3 veces más altas que la experimental en el caso del *LJ*. Otras ecuaciones de estado, comprobadas como de comportamiento predictivo muy inferior, incluidas algunas cúbicas como la Peng-Robinson, son capaces de proporcionar predicciones más acertadas de las coordenadas críticas. Aun así, la región donde la ecuación de Kihara que presentamos, se desvía ostensiblemente de los datos experimentales, es muy pequeña, y globalmente las predicciones de toda la curva de coexistencia, resulta muy razonable.

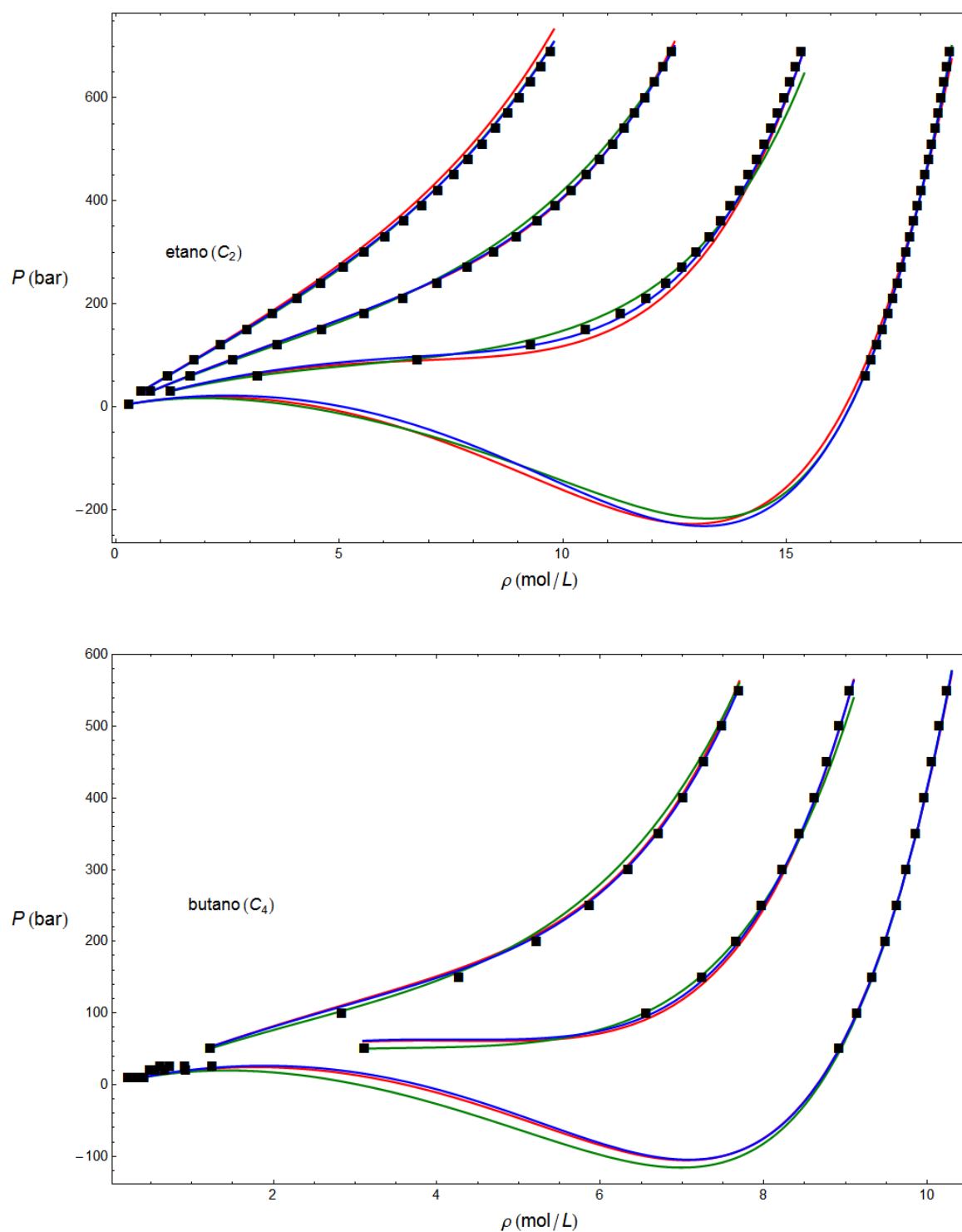


Figura 5.3: Predicción teórica de algunas isothermas de alta temperatura para el etano y butano, con las ecuaciones de estado VR-SAFT (—), PC-SAFT (—), Kih-SAFT (—), datos experimentales NIST (■).

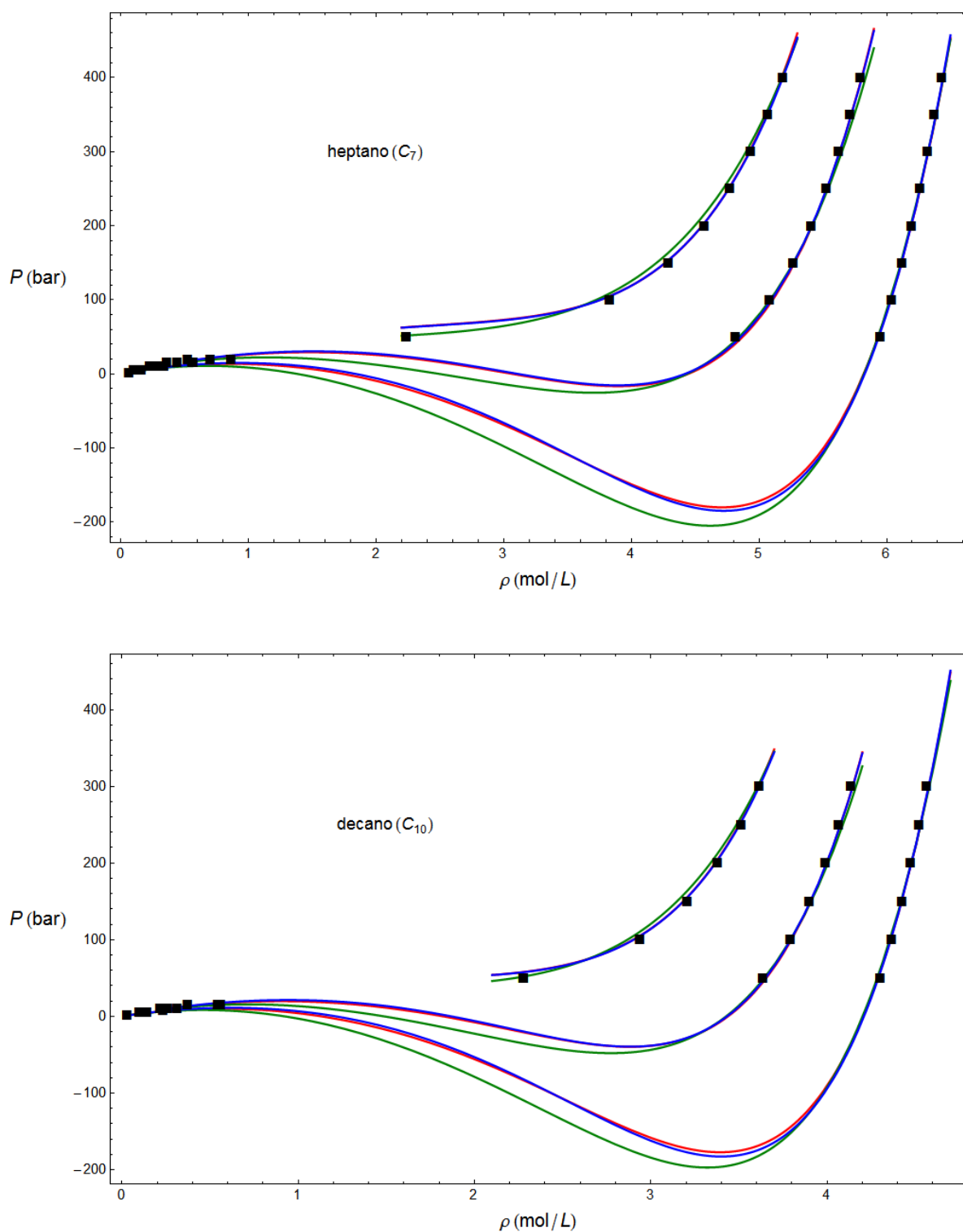


Figura 5.4: Predicción teórica de algunas isothermas de alta temperatura para el etano y butano, con las ecuaciones de estado VR-SAFT (—), PC-SAFT (—), Kih-SAFT (—), datos experimentales NIST (■).

Recuérdese en cualquier caso, las posibles ventajas prácticas de la *PC-SAFT*, se ven muy mermadas cuando se consideran regiones extensas, incluyendo también las de alta presión, del diagrama de fases. Esta pérdida de exactitud, se ve aun más agravada si tenemos en cuenta el origen teórico de dicha ecuación de estado. Como se mencionó en epígrafes anteriores, está basada en una estructura formal de cadena dura perturbada, con una argumentación impecable. Sin embargo como los propios autores reconocen, la parametrización de los cálculos teóricos para un potencial *SW* [Gross y Sadowski, 2000], no resulta adecuada para describir cadenas moleculares reales. La versión que aquí estamos manejando, mantiene la misma estructura matemática de la *eos* original, pero incluye una dependencia semiempírica del diámetro molecular con la temperatura, ec. 5.112, y reasigna el valor de los coeficientes de correlación, ecs. 5.110 y 5.111, para describir expresamente el comportamiento de n-alcenos. Está claro pues, cual es el origen del buen comportamiento de la *PC-SAFT* para describir la curva de coexistencia, región a la que parece haberse dado especial peso en la versión de 2001, a juzgar por el buen comportamiento de esta región y de su progresivo empeoramiento al aumentar la presión [Gross y Sadowski, 2001]. Las ecuaciones *VR-SAFT* y *Kihara-SAFT*, hacen uso de versiones absolutamente generales de la teoría de perturbaciones, especialmente esta última, que no recurre a ninguna aproximación drástica, y son por tanto potencialmente aplicables a un amplísimo espectro de sistemas moleculares, tal como venimos poniendo de manifiesto a lo largo de esta tesis. La *eos Kihara-SAFT*, además de su generalidad y robustez teórica, ofrece resultados globales que siguen siendo superiores al resto.

En otro orden de cosas, cabe señalar que todas las ecuaciones *SAFT* analizadas, muestran una compleja interrelación entre los 3 ó 4 parámetros de ajuste, cuando estos se optimizan de forma simultánea. Parecen establecerse fuertes correlaciones internas, sobre todo entre el parámetro ε y m , difíciles de evitar mediante un ajuste estándar de los datos experimentales. De esta forma, a menudo se obtienen secuencias de parámetros que no evolucionan suavemente con el aumento del número de carbonos en las cadenas, y lo que es aun peor, con cambios en la tendencia de crecimiento o decrecimiento sobre los comportamientos esperados teóricamente. En cualquier caso, la pérdida de coherencia, se produce siempre de forma simultánea en al menos dos de los parámetros, lo que muestra que se está produciendo alguna compensación interna dentro de la estructura matemática de las *eos SAFT* para reproducir adecuadamente los datos experimentales.

Más aún, en las referencias bibliográficas originales de estas ecuaciones de estado, se proporcionan ciertas correlaciones empíricas acerca de la evolución de los parámetros ε , σ , m con el número de carbonos en cadenas de n-alcenos [Gross y Sadowski, 2001; Tang et al. 2001]. En ninguno de los casos, se ha podido reproducir por nuestra parte estas mismas correlaciones, algo que no sorprende demasiado a tenor de la fuerte dependencia que se observa en una misma ecuación de estado entre el valor optimizado de los parámetros y el conjunto de datos experimentales analizados. En general dichas correlaciones teóricas parecen haber sido obtenidas con datos parciales de la curva de coexistencia líquido-vapor (presión de vapor, densidades líquidas) y una cierta cantidad de datos de fase única supercrítica que no son adecuadamente especificados. En el caso de la *VR-SAFT*, ni siquiera en la referencia original [Gil-Villegas et al., 1997] se muestra una correlación empírica de los parámetros y los datos numéricos de los mismos exhiben notables fluctuaciones según las estimaciones iniciales de los mismos o las restricciones que se impongan a la variación de algunos de ellos.

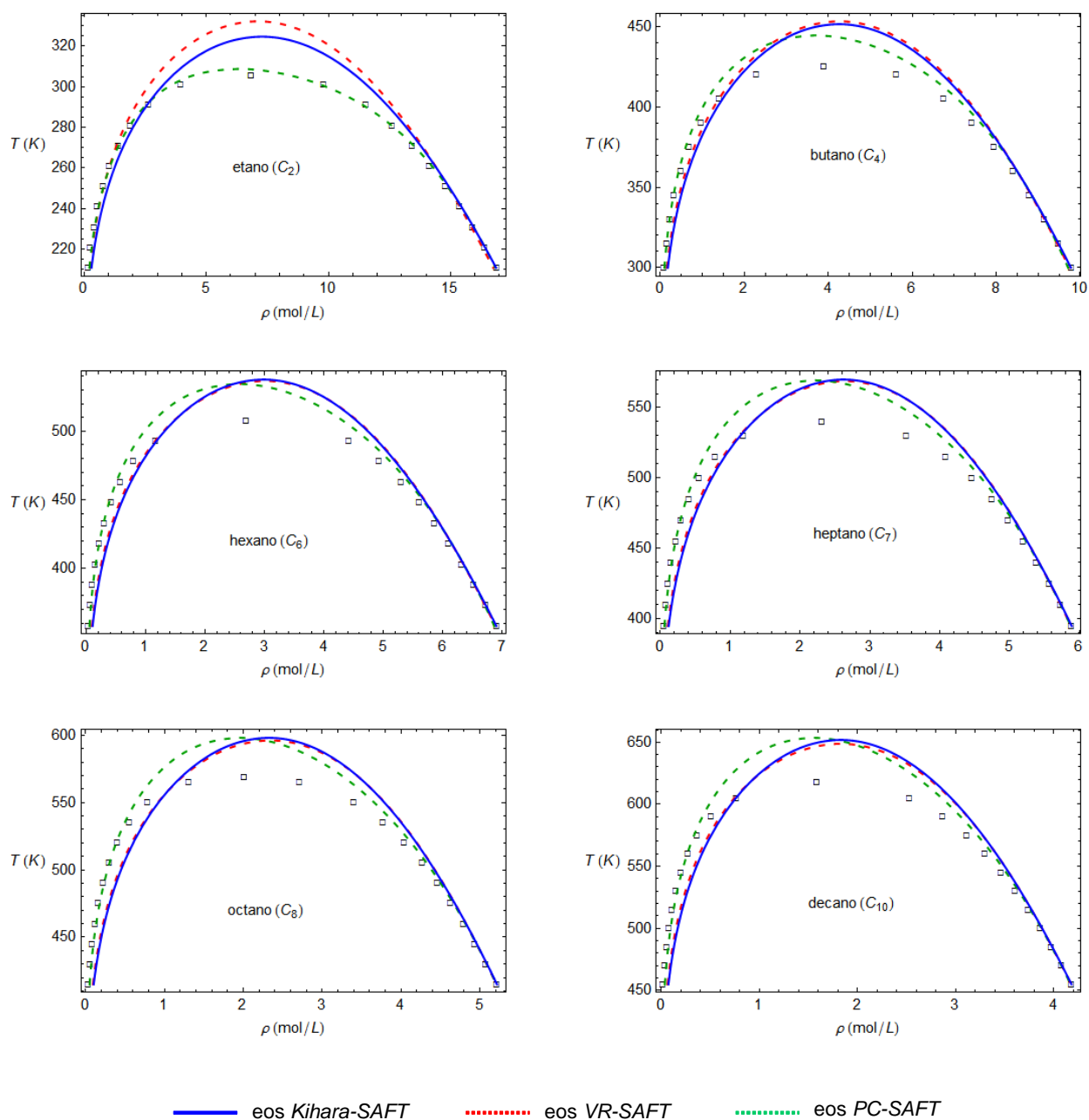


Figura 5.5: Predicciones de la curva de coexistencia de varios alcanos con tres ecuaciones de estado SAFT, tras realizar un ajuste individual de sus propiedades PVT.

La *PC-SAFT* manifiesta también algún comportamiento inconsistente en la evolución del parámetro ε , el cual parece requerir su disminución progresiva al aumentar el número de carbonos de la cadena, un comportamiento que no es justificable teóricamente. De hecho, los autores sugieren que el proceso de optimización de su ecuación pasa por fijar primero el valor de los parámetros ε , σ y m , tal como correspondería a un simple *LJ*, y posteriormente reajustar los coeficientes de correlación de su modelo.

Los resultados de la *Kihara-SAFT* en el ajuste individual de alcanos, tampoco proporcionan una alta estabilidad en la evolución de los parámetros con el número de carbonos de la cadena. Aun así, ciertas combinaciones de los mismos, a las que nos referiremos en próximos apartados, sí muestran una dependencia suave y coherente, lo cual será de especial importancia para el modelo simplificado de n-alcanos que vamos a plantear.

5.6 Un nuevo modelo de eos *SAFT* para n-alcanos

5.6.1 Modelización meso-escala de n-alcanos

Los modelos de ecuación de estado *SAFT* que acabamos de presentar son en principio aplicables a cadenas de homopolímeros, en la que todos los componentes o segmentos, son idénticos. Es evidente que la implementación de la Teoría de Perturbaciones Termodinámica (*TPT*) en una ecuación de estado, deja cierto margen para la reinterpretación de los parámetros de la misma, e incluso a la realización de aproximaciones. De hecho, podría ser bastante razonable aplicar una *eos SAFT*, con estructura simple como las analizadas, a heteropolímeros altamente regulares, en los que monómeros de dos tipos diferentes, se alternen de forma regular a lo largo de la cadena. Para ello bastaría con aceptar la existencia de valores promedios, o mejor aun efectivos, de los parámetros ε , σ , m , etc., que se adapten a la reproducción de los datos experimentales. En este mismo orden de cosas, la descripción de cadenas moleculares cuasi-homogéneas, en el que prácticamente todos los segmentos son del mismo tipo, y solo una pequeña fracción de los mismos son diferentes, podría igualmente ser contemplada mediante el uso de parámetros efectivos.

Los hidrocarburos, y en particular las secuencias saturadas y lineales de los mismos, conocidas como n-alcanos, constituyen una clase de sustancias con un alto interés, tanto industrial como teórico, ya que en esta última vertiente sirven habitualmente como base de pruebas para el análisis de ecuaciones de estado con sustancias reales. Resulta inmediato reconocer que este tipo de sustancias son un caso espacial de heteropolímeros en el que solo una pequeña fracción de segmentos es distinta. En concreto, las cadenas de n-alcanos que responden a la fórmula general semidesarrollada $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$ o la expresión más compacta $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, están formadas por secuencias regulares de grupos CH_2 a las que se unen en los extremos sendos grupos CH_3 . Resultan evidentes las pequeñas diferencias de tamaño e intensidad de interacción entre ambos tipos de segmentos, cuyos efectos estarán aun más diluidos en cadenas con un gran número de carbonos. Los n-alcanos son por tanto excelentes candidatos para ser reproducidos mediante una ecuación *SAFT* efectiva de segmento único, y es muy probable que las

deficiencias que puedan encontrarse en la predicción teórica de las propiedades termodinámicas de estos sistemas reales, estén más relacionadas con las aproximaciones teóricas de la *TPT*, que con los efectos propios de la heterogeneidad.

En esencia, la ecuación de estado que se ha propuesto en el epígrafe anterior, describe la termodinámica de un modelo idealizado de moléculas, constituidas por cadenas de esferas tangentes con interacción de Kihara de núcleo esférico. Los parámetros del modelo serían, la distancia de interacción nula (σ), la intensidad de interacción entre segmentos (ε), el diámetro de núcleo duro interno (r_s) y el número de segmentos que constituyen la cadena (m). A pesar del carácter idealizado del modelo, sujeto a todas las limitaciones de la *TPT*, todavía puede ser capaz de describir las sustancias reales, si los parámetros son elegidos adecuadamente, mediante ajuste de las predicciones teóricas de algunas propiedades experimentales de la sustancia en cuestión.

Con ella se ha realizado un estudio, razonablemente satisfactorio, de predicción de propiedades de ciertos n-alcenos elegidos de forma individual. En la Fig. 5.6 hemos representado la evolución de los parámetros con el número de carbonos (N_c) de la cadena. Resulta ciertamente excesivo esperar que de los diferentes hidrocarburos pueda deducirse un único valor constante de los parámetros ε , σ y r_m , tal como teóricamente debería ser en una cadena homogénea, con tan solo la variación secuencial del número de segmentos m . Aun así, puede observarse una tendencia a un valor asintótico constante de los tres primeros parámetros, a medida que aumenta el tamaño de la cadena, y por tanto el efecto de la heterogeneidad de los grupos CH_3 , se hace menos patente. Es en cualquier caso cierto que, el significado estrictamente físico de los parámetros moleculares y de sus valores objetivos, solo pueden obtenerse a partir del conocimiento de ecuaciones de estado basadas en modelos con un alto grado de fundamento atómico-molecular [MacDowell y Vega, 1998a, 1998b; Vega, Lago y Garzón, 1994; MacDowell et al. 2001], pero en esta sección vamos a proponer argumentos muy simples, basados en un modelo meso-escala (*coarse-grained*), que nos permitirá extraer información física de la molécula, a un nivel bastante fino. Este tipo de enfoque ya ha sido aplicado grosso modo a la serie de n-alcenos, con ecuaciones para el potencial de Lennard-Jones, considerando m , σ y ε como funciones simplemente lineales de la masa molecular [McCabe, Jackson, 1999; Tang, Wang y Lu, 2001; Blas y Vega, 1998b; Chen, Banaszak y Radosz, 1998; Pamies y Vega, 2001]. En nuestro caso, el modelo incluye algunos aspectos complementarios de sofisticación en la misma línea de la propuesta de MacDowell [MacDowell et al., 2002; Binder et al., 2005], estableciendo correlaciones, con base físico-molecular, de más alto orden.

5.6.2 Correlaciones efectivas de los parámetros en la serie homóloga

El punto de partida más elemental para la caracterización genérica de n-alcenos, podría consistir en establecer una correlación matemática de los datos representados en la Fig. 5.6 y construir con ella una *eos SAFT*, despreciando cualquier heterogeneidad en los constituyentes de la cadena. Sin embargo, con el fin de hacer de la teoría, un modelo con tanta capacidad predictiva como sea posible, sería deseable hacer el ajuste con un mínimo de información, de tal manera que la información requerida sobre los parámetros m , σ y ε , pueda obtenerse a partir de datos sobre un conjunto

restringido de miembros de la serie de n-alcanos, pero su alcance pueda ser extendido a los miembros restantes. Para ello ya no bastará con un simple modelo de parámetros efectivos y necesitaremos un enfoque algo más profundo de las interacciones que se producen entre los diferentes segmentos de la cadena.

En primer lugar vamos a considerar un intermedio entre un modelo de polímero con interacciones sitio-sitio a través de un potencial par $u(r_{ij})$ y un modelo de densidad local de segmento $\rho_s(r)$. De esta forma, la energía interna promedio estará dada por una expresión de la forma

$$U \sim \int u(r_1, r_2) \rho_s(r_1) \rho_s(r_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (5.113)$$

Teniendo en cuenta que el sistema es uniforme y que $u(r_1, r_2)$ es un potencial central, se puede suponer que la energía total del sistema dependerá de los factores

$$U \sim V \rho_s^2 \varepsilon \sigma^3 \quad (5.114)$$

donde σ y ε , son valores efectivos para los parámetros del potencial, V es el volumen macroscópico del sistema y ρ_s es la densidad de segmentos (monómeros).

Obsérvese que el núcleo duro (r_s) del potencial de Kihara, no es parámetro reducible con las propiedades termodinámicas como la densidad o la temperatura, y su efecto quedaría cercanamente englobado dentro del valor del diámetro efectivo σ . Por otro lado, en un nivel más detallado podemos considerar que el copolímero, está construido mediante una combinación de v_i unidades de tipo i y v_j unidades de tipo j . En coherencia con este hecho, la energía total del sistema debería ser

$$U \sim \sum_{i=1}^{v_i} \sum_{j=1}^{v_j} \int u_{ij}(r_1, r_2) \rho_{s_i}(r_1) \rho_{s_j}(r_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (5.115)$$

donde ρ_{s_i} es la densidad de segmentos de tipo i y u_{ij} es el potencial de interacción entre unidades. En términos generales, por analogía con la ec. 5.114, podemos considerar que la ecuación anterior es equivalente a la forma aproximada

$$U \sim V \sum_{i=1}^{v_i} \sum_{j=1}^{v_j} \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 \rho_{s_i} \rho_{s_j} \sim V m^2 \varepsilon \sigma^3 \quad (5.116)$$

donde ε_{ij} y σ_{ij} serán ahora los parámetros de la interacción correspondientes al cruce entre unidades de tipo i, j , los cuales pueden ser englobados en una pareja de valores efectivos ε y σ , promedio para el conjunto de interacciones.

En el caso particular de los n-alcenos, cada cadena de N_c carbonos, contendrá siempre 2 grupos CH_3 , en los extremos de la misma, a los que en lo sucesivo designaremos con el subíndice (1), y $(N_c - 2)$ a grupos CH_2 restantes, que designaremos con el subíndice (2). De esta forma, el desarrollo de los sumatorios en las expresiones precedentes, para dos componentes ($\nu = 2$), nos llevaría a

$$U \sim V \left[4 \varepsilon_{11} \sigma_{11}^3 + 4(N_c - 2) \varepsilon_{12} \sigma_{12}^3 + (N_c - 2)^2 \varepsilon_{22} \sigma_{22}^3 \right] \quad (5.117)$$

donde, de acuerdo al esquema de la Fig. 5.7, solo hemos tenido en cuenta las interacciones entre moléculas, las únicas que tienen relevancia en la ecuación de estado. El resto de interacciones intramoleculares, constituyen un fondo de energía constante, que finalmente no dará lugar a ningún término en la ecuación de presión, al no tener dependencia con la densidad.

Comparando ahora las ecs. 5.116 y 5.117, podemos establecer la identificación

$$m^2 \frac{\varepsilon}{k_B} \sigma^3 = 4 \frac{\varepsilon_{11}}{k_B} \sigma_{11}^3 + 4(N_c - 2) \frac{\varepsilon_{12}}{k_B} \sigma_{12}^3 + (N_c - 2)^2 \frac{\varepsilon_{22}}{k_B} \sigma_{22}^3 \quad (5.118)$$

o más resumidamente

$$m^2 \frac{\varepsilon}{k_B} \sigma^3 = 4 \omega_{11} + 4 \omega_{12} (N_c - 2) + \omega_{22} (N_c - 2)^2 \equiv \varphi_\varepsilon (N_c) \quad \omega_{ij} = \frac{\varepsilon_{ij}}{k_B} \sigma_{ij}^3 \quad (5.119)$$

en la que los términos efectivos ε e σ permanecen acoplados. Para poder avanzar más, necesitamos plantear algún tipo de funcionalidad plausible para alguno de los dos. Como se observa en la Fig. 5.6, la dependencia de σ con el número de carbonos, no es estrictamente lineal, pero no resulta difícil comprobar que el producto $m \sigma^3$ sí presenta este hábito aproximado, y puede ser reproducido mediante una expresión de la forma

$$m \sigma^3 = v_1 + v_2 (N_c - 2) \equiv \varphi_\sigma (N_c) \quad (5.120)$$

donde v_1 es el volumen molecular de una pareja de segmentos de tipo CH_3 , es decir equivalente al volumen molecular del etano, y v_2 la contribución de volumen correspondiente a cada grupo CH_2 , presente en la molécula.

Nuestra ecuación de estado, también debe mostrar dependencia con respecto al diámetro de núcleo duro interno r_s , del potencial de Kihara. Este parámetro requiere alguna consideración adicional, ya que su evolución en diversas series homólogas de sustancias reales, puede presentar aparentemente un hábito poco monótono. En realidad, la razón para tal comportamiento estriba en que el parámetro r_s puede entenderse como una cierta combinación de los parámetros σ y r_{min} (distancia de mínimo en la interacción). En efecto, solo dos de los tres parámetros del potencial de Kihara son estrictamente

independientes, encontrándose sometidos a la ligadura

$$r_{\min} = r_s + 2^{1/6}(\sigma - r_s) \quad \rightarrow \quad r_s = \frac{(r_{\min} - 2^{1/6}\sigma)}{(1 - 2^{1/6})} \quad (5.121)$$

o en forma reducida

$$x_s = \frac{r_s}{\sigma} = \frac{(x_{\min} - 2^{1/6})}{(1 - 2^{1/6})} \quad (5.122)$$

Se puede comprobar con ayuda de la Fig. 5.6, que los parámetros σ y r_{\min} siguen una evolución razonablemente suave en la serie homóloga de n-alcenos, guardando ambos una proporcionalidad casi constante. Por analogía con el comportamiento de σ en la ec. 5.120, proponemos para r_{\min} la expresión

$$m r_{\min}^3 = \kappa_1 + \kappa_2(N_c - 2) \equiv \varphi_{\min}(N_c) \quad (5.123)$$

Por último deberemos analizar el comportamiento del parámetro m . En una cadena perfecta, cada segmento se equipararía exactamente a un grupo CH_n del hidrocarburo, pero el análisis de datos experimentales de n-alcenos, ajustados individualmente a una ecuación *SAFT*, muestra claramente una falta de concordancia entre el número de carbonos y de segmentos efectivos, tal como también puede deducirse de la Fig. 5.6. Esta dependencia compleja no es tampoco demasiado sorprendente si recordamos las limitaciones inherentes a los modelos *TPT* tradicionales, donde los segmentos esféricos que constituyen la cadena son estrictamente tangentes y con libre rotación en torno a su superficie exterior. Esto debería ser solo una visión aproximada del problema real. En efecto, los grupos CH_n de un n-alceno, tienen una clara geometría tetraédrica, derivada de la hibridación sp^3 del carbono central. Aunque la rotación libre en cada enlace C-C , proporciona al conjunto de la cadena una gran flexibilidad (especialmente a medida que aumenta la longitud de la misma), un n-alceno real siempre estará sometido a unas ciertas restricciones conformacionales y que, junto a la geometría no estrictamente esférica de sus grupos CH_n , darán lugar a que un n-alceno con N_c carbonos no se pueda interpretar, por ejemplo, como una cadena con estrictamente la mitad de segmentos que otro n-alceno con $2 N_c$ carbonos. Surge así la evidencia experimental de que el número de segmentos eficaces para modelizar un n-alceno, no es idéntico al número de carbonos. De hecho puede observarse que el número de segmentos efectivos, crece más lentamente que el número de carbonos de la molécula

$$\frac{m}{N_c} < 1 \quad \rightarrow \quad m < N_c \quad (N_c \geq 2) \quad (5.124)$$

e incluso que el cociente de ambos valores, va disminuyendo progresivamente al aumentar N_c número de carbonos, hasta alcanzar un valor límite constante para cadenas infinitamente largas.

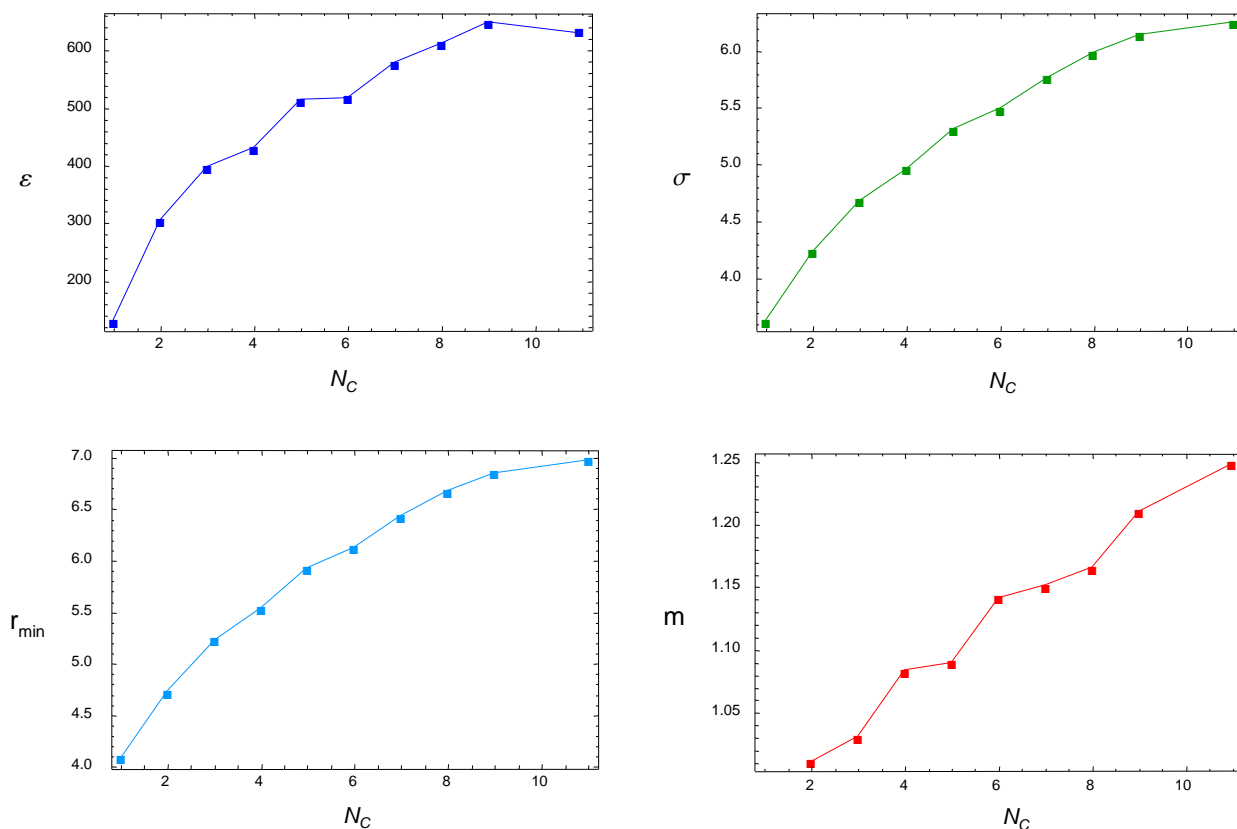


Figura 5.6: Evolución de los parámetros de la ecuación de estado *Kihara-SAFT* en un ajuste individual de datos PVT de diferentes n-alcenos, identificados con el número de carbonos N_C .

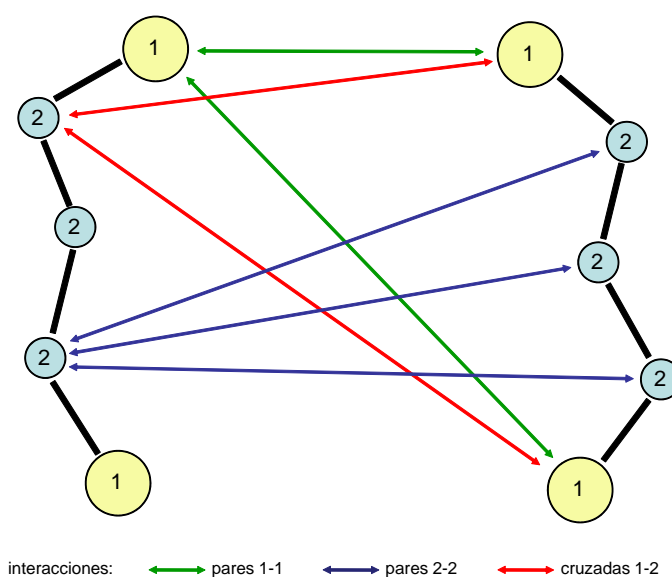


Figura 5.7: Esquema de los posibles tipos de interacción intermolecular, entre los segmentos que modelizan una cadena para construir una ecuación de estado tipo *SAFT*.

En consecuencia, parece razonable adoptar un punto de vista más pragmático, aceptando que m tiene una dependencia efectiva con el número de carbonos. Por nuestra parte proponemos una dependencia simplemente lineal para el parámetro m

$$m = \lambda_1 + \lambda_2 (N_c - 2) \equiv \varphi_m(N_c) \quad (5.125)$$

Obsérvese en la Fig. 5.6 que este parámetro es el que mantiene una funcionalidad más difusa con N_c , si bien dentro de la dispersión, una simple dependencia lineal puede ser razonable. La mayoría de los autores optan por describirla así [*Blas y Vega, 1998b ; McCabe, Jackson, 1999; Tang et al., 2001*]. Gross y Sadowski proponen una dependencia ligeramente más compleja [*Gross y Sadowski, 2001*]

$$m = \lambda_1 + \lambda_2 (N_c - 2) + \frac{\lambda_3}{N_c} \quad (5.126)$$

pero, al ser aplicada a nuestra ecuación de estado, no produjo una mejora significativa de los resultados. Obsérvese también que la opción natural de aumentar la correlación a una dependencia polinómica, por ejemplo de segundo orden, aunque aparentemente razonable, trae consigo una pérdida del significado físico del modelo. En efecto, a partir de las ecs. 5.119, 5.120, 5.123 y 5.125, el comportamiento individual de cada parámetro, debe responder a

$$\frac{\varepsilon(N_c)}{k_B} = \frac{\varphi_\varepsilon(N_c)}{\varphi_m(N_c) \varphi_\sigma(N_c)} \quad (5.127)$$

$$\sigma(N_c) = \left[\frac{\varphi_\sigma(N_c)}{\varphi_m(N_c)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (5.128)$$

$$r_{\min}(N_c) = \left[\frac{\varphi_{\min}(N_c)}{\varphi_m(N_c)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (5.129)$$

$$x_s(N_c) = \frac{1}{(1 - 2^{1/6})} \left\{ \left[\frac{\varphi_{\min}(N_c)}{\varphi_\sigma(N_c)} \right]^{\frac{1}{3}} - 2^{1/6} \right\} \quad (5.130)$$

Si analizamos ahora los límites asintóticos de estas expresiones para el caso de cadenas muy largas, podemos comprobar que todas estas expresiones se mantienen constantes

$$\lim_{N_c \rightarrow \infty} \varepsilon(N_c) = \lim_{N_c \rightarrow \infty} \frac{\omega_{22}(N_c - 2)^2}{\lambda_2(N_c - 2) \nu_2(N_c - 2)} = \frac{\omega_{22}}{\lambda_2 \nu_2} \quad (5.131)$$

$$\lim_{N_c \rightarrow \infty} \sigma(N_c) = \lim_{N_c \rightarrow \infty} \left[\frac{\nu_2(N_c - 2)}{\lambda_2(N_c - 2)} \right]^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{\nu_2}{\lambda_2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.132)$$

$$\lim_{N_c \rightarrow \infty} r_{\text{mim}}(N_c) = \lim_{N_c \rightarrow \infty} \left[\frac{\kappa_2(N_c - 2)}{\lambda_2(N_c - 2)} \right]^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{\kappa_2}{\lambda_2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.133)$$

$$\lim_{N_c \rightarrow \infty} x_s(N_c) = \lim_{N_c \rightarrow \infty} \frac{1}{(1 - 2^{1/6})} \left\{ \left[\frac{\kappa_2(N_c - 2)}{\nu_2(N_c - 2)} \right]^{\frac{1}{3}} - 2^{1/6} \right\} = \frac{1}{(1 - 2^{1/6})} \left[\left(\frac{\kappa_2}{\nu_2} \right)^{\frac{1}{3}} - 2^{1/6} \right] \quad (5.134)$$

Huelga insistir en que una posible dependencia polinómica entre m y el número de carbonos, por ejemplo de la forma

$$m = \lambda_1 + \lambda_2(N_c - 2) + \lambda_3(N_c - 2)^2 \quad (5.135)$$

forzaría la anulación de los límites anteriores, pero una dependencia como la descrita en la ec. 5.126, sí se comportaría bien de cara a este límite.

5.6.3 Resultados del modelo meso-escala para n-alcanos

La ecuación de estado, ec. 5.51, junto con la definición de los parámetros en las ecs. 5.119, 5.120, 5.123 y 5.125-5.140 y 5.166, configuran nuestro modelo meso-escala para n-alcanos, el cual hace uso de 10 parámetros indeterminados, que serán fijados por ajuste a datos experimentales. Los resultados obtenidos para la serie C₂ a C₁₀ con datos de alta y baja presión, incluyendo la coexistencia líquido-vapor, se muestran en la Tabla 5.7

En la Fig. 5.6 hemos presentado el hábito de variación de los parámetros ε , σ , r_m y m con el número de carbonos. Este tipo de análisis, nos lleva a la conclusión de que, si bien la variación individual de cada parámetro es solo parcialmente uniforme con N_c , como ya avanzamos, resulta llamativo comprobar que ciertas combinaciones de los mismos, exhiben un hábito plenamente uniforme y monótono, desembocando en una situación globalmente más satisfactoria. En concreto, las correlaciones presentadas en las ec. 5.136, con los términos

$$\begin{aligned}
\varphi_\varepsilon(N_c) &\equiv m^2 (\varepsilon/k_B) \sigma^3 = 4 \omega_{11} + 4 \omega_{12} (N_c - 2) + \omega_{22} (N_c - 2)^2 \\
\varphi_\sigma(N_c) &\equiv m \sigma^3 = v_1 + v_2 (N_c - 2) \\
\varphi_{\min}(N_c) &\equiv N r_{\min}^3 = \kappa_1 + \kappa_2 (N_c - 2) \\
\varphi_m(N_c) &\equiv m = \lambda_1 + \lambda_2 (N_c - 2)
\end{aligned} \tag{5.136}$$

aparecen representadas en la Fig. 5.8, donde podemos observar que cada una de ellas, incluida la propia m que en el ajuste individual de n-alcenos parecía presentar una funcionalidad menos definida, ofrece finalmente una evolución lineal suave.

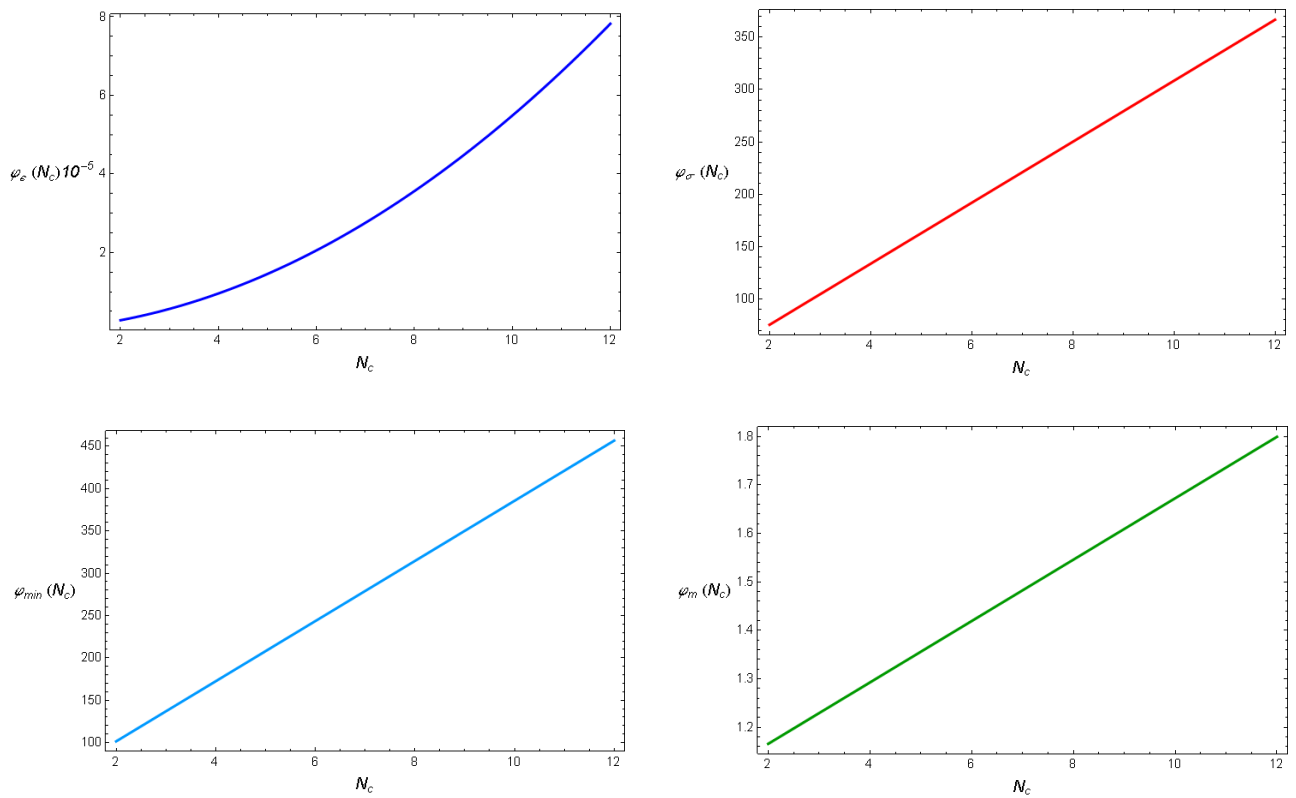


Figura 5.8: Hábito de los parámetros del modelo *SAFT* meso-escala de n-alcenos en su evolución con el número de carbonos ($N_c \geq 2$), de la cadena.

$\omega_{11} = 6916.66$	$\omega_{12} = 5942.94$	$\omega_{22} = 5169.62$	$v_1 = 75.4159$	$v_2 = 29.1274$
$\kappa_1 = 101.40847$	$\kappa_2 = 35.5378$	$\lambda_1 = 1.1656$	$\lambda_2 = 0.0633$	

Tabla 5.7: Valores optimizados de los coeficientes del modelo meso-escala de n-alcenos

Una de las principales características de nuestro modelo teórico para n-alcanos es que, pese a su carácter simplificado, su planteamiento teórico de fondo, permite establecer una estrecha conexión física entre las características moleculares de los sistemas estudiados y los parámetros indeterminados del modelo. Es por ello que del valor de los coeficientes presentados en la Tabla 5.7 puede obtenerse información válida acerca de las características diferenciadoras de los segmentos que modelan la cadena. En concreto, el parámetro v_1 representa el volumen molecular de los dos grupos CH_3 que integran una molécula de etano y v_2 el volumen promedio de cada grupo CH_2 . A partir de los coeficientes de la Tabla 5.7 y de las ecs. 5.120 y 5.125, puede deducirse que

$$v_1 \approx (2\sigma_1)^3 \quad \rightarrow \quad \sigma_{\text{CH}_3} \approx \left(\frac{v_1}{2}\right)^{\frac{1}{3}} = 3.35 \text{ \AA} \quad (5.169)$$

y a partir de v_2 , el volumen del grupo CH_2

$$v_2 \approx \sigma_2^3 \quad \rightarrow \quad \sigma_{\text{CH}_2} \approx v_2^{\frac{1}{3}} = 3.08 \text{ \AA} \quad (5.170)$$

Estos resultados muestran un acuerdo muy razonable con los que se obtendrían en un modelo equivalente, utilizando como interacción el potencial de Lennard-Jones, y reduciendo los parámetros ajustables a ε , σ y m . Por ejemplo MacDowell obtiene $\sigma_1 = 3.35 \text{ \AA}$ y $\sigma_2 = 2.90 \text{ \AA}$, los cuales a su vez, muestran un acuerdo razonable con los valores típicos de modelos atómicos ($\sigma_1 = 3.9 \text{ \AA}$) utilizados en simulaciones [Ryckaert *et al.*, 1978; Smit *et al.*, 1995; Nath *et al.*, 1998; López Rodríguez *et al.*, 1999; Pamies y Vega, 2001], en general algo más altos.

Nuestro modelo incluye también información sobre la distancia a la cual el potencial alcanza su valor mínimo, y a partir de la ecs. 5.123 y 5.125, puede deducirse que

$$\kappa_1 \approx (2r_1^{\min})^3 \quad \rightarrow \quad r_{\text{CH}_3}^{\min} \approx \left(\frac{\kappa_1}{2}\right)^{\frac{1}{3}} = 3.70 \text{ \AA} \quad (5.171)$$

y para el grupo CH_2

$$\kappa_2 \approx (r_2^{\min})^3 \quad \rightarrow \quad r_{\text{CH}_2}^{\min} \approx \kappa_2^{\frac{1}{3}} = 3.29 \text{ \AA} \quad (5.172)$$

ambos ligeramente mayores que los correspondientes valores de σ , cuyo cociente proporciona

$$\left(\frac{r_{\min}}{\sigma}\right)_{\text{CH}_3} = \frac{3.70}{3.35} = 1.10 \quad \left(\frac{r_{\min}}{\sigma}\right)_{\text{CH}_2} = \frac{3.29}{3.08} = 1.07 \quad (5.173)$$

Estos valores son algo inferiores a los esperados para un potencial de LJ , donde el cociente r_{\min}/σ está siempre fijado al valor $2^{1/6} = 1.12$, pero en cualquier caso lo suficientemente próximos como para poner de manifiesto la tendencia de los grupos CH_n a comportarse como unidades muy cercanas al potencial de LJ . De hecho, puede observarse en la Fig. 5.9, una constancia casi perfecta en la relación r_{\min}/σ de los n-alcenos en función de su número de carbonos.

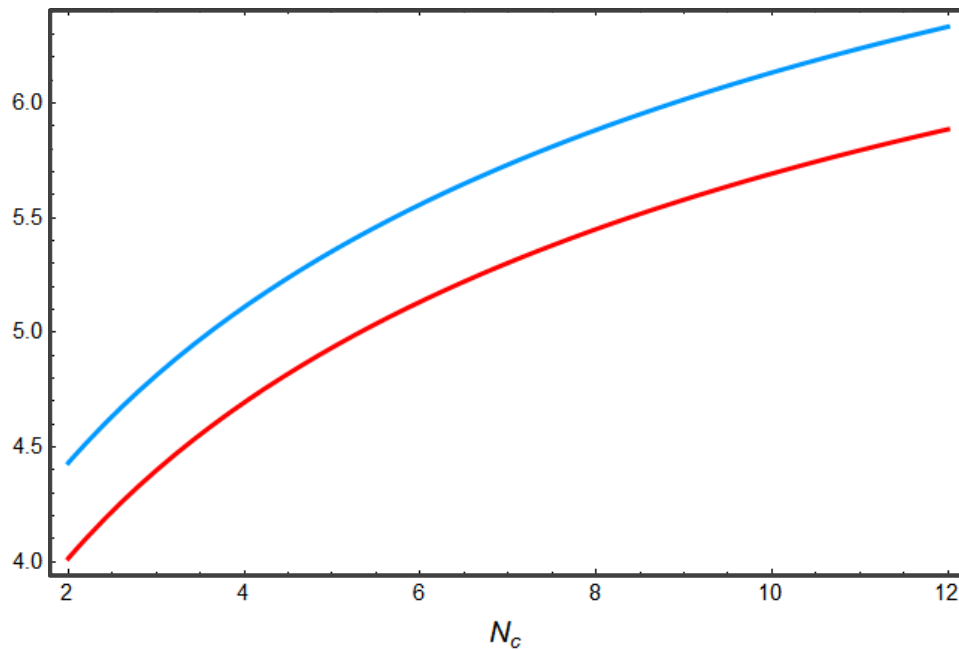


Figura 5.9: Representación simultánea de la evolución de los parámetros σ (—) y r_{\min} (—) del potencial de Kihara ajustados en función del número de carbonos N_c en la serie homóloga de n-alcenos.

Obsérvese que las ecs. 5.120 y 5.123 permiten la evolución independiente del diámetro de esfera σ y de la distancia de mínimo de potencial r_{\min} . Constituye por tanto una prueba indirecta de la coherencia del modelo contemplado, en el que fijadas las características de tamaño y de mínimo de potencial para cada tipo de segmento en la cadena, los valores para el conjunto de la molécula, evolucionan de manera natural en función del número de unidades. El aporte del parámetro r_{\min} de la *Kih-SAFT* frente a la *LJ-SAFT*, no es sin embargo superfluo, ya que si bien nuestro modelo podría ser reemplazado por otro equivalente en que $r_{\min} = Cte \sigma$, el valor de la constante, sería diferente al de $2^{1/6}$, característico del Lennard-Jones.

Por otra parte, también es posible obtener información acerca de la profundidad del pozo de potencial

ε en los segmentos de un alcano, tanto en sus interacciones directas como cruzadas. En concreto, mediante la ec. 5.119 y la combinación con las expresiones para σ y m , puede obtenerse

$$\omega_{11} = \frac{\varepsilon_{11}}{k_B} \sigma_{11}^3 \rightarrow \left(\frac{\varepsilon}{k_B} \right)_{\text{CH}_3, \text{CH}_3} \equiv \frac{\varepsilon_{11}}{k_B} = \left(\frac{\omega_{11}}{\sigma_{11}^3} \right) = 183.43 \text{ K} \quad (5.174)$$

$$\omega_{22} = \frac{\varepsilon_{22}}{k_B} \sigma_{22}^3 \rightarrow \left(\frac{\varepsilon}{k_B} \right)_{\text{CH}_2, \text{CH}_2} \equiv \frac{\varepsilon_{22}}{k_B} = \left(\frac{\omega_{22}}{\sigma_{22}^3} \right) = 177.48 \text{ K} \quad (5.175)$$

e incluso para el término cruzado, si admitimos que el diámetro σ_{12} es el promedio entre σ_{11} y σ_{22} , tendremos

$$\omega_{12} = \frac{\varepsilon_{12}}{k_B} \sigma_{12}^3 \rightarrow \left(\frac{\varepsilon}{k_B} \right)_{\text{CH}_3, \text{CH}_2} \equiv \frac{\varepsilon_{12}}{k_B} = \left(\frac{\omega_{12}}{\sigma_{12}^3} \right) = 178.83 \text{ K} \quad (5.176)$$

Puede llamar la atención el hecho de que los términos de ε correspondientes a las interacciones pares 22 y las cruzadas 12, son prácticamente iguales, cuando un valor más razonable para ε_{12} , podría ser el valor promedio entre los dos términos pares, $\varepsilon_{12} = 181.13$. En realidad, un análisis más detallado de estos resultados muestra una dependencia muy notable de los valores de ajuste y el conjunto muestral de datos experimentales PVT a partir del cual se infieren los resultados. En la Tabla 5.8, se observa la evolución encontrada para los términos ε_{ij} en diferentes conjuntos muestrales de los n-alcamos elegidos

	Potencial de Lennard-Jones					Potencial de Kihara				
	σ_{11}	σ_{22}	ε_{11}/k	ε_{12}/k	ε_{22}/k	σ_{11}	σ_{22}	ε_{11}/k	ε_{12}/k	ε_{22}/k
Pto. Crítico	3.35	2.90	175.69	152.83	118.46	--	--	--	--	--
$P < 2.5 P_c$	3.28	2.90	256.69	202.04	157.30	3.29	2.94	253.67	213.97	177.08
$P < 5.0 P_c$	3.27	2.90	327.23	256.83	202.87	3.30	2.98	245.46	227.60	205.72
$P < 15 P_c$	3.30	2.93	304.11	234.61	243.57	3.35	3.08	183.43	178.83	177.48

Tabla 5.8: Valores de ajuste obtenidos con las ecuaciones SAFT de Lennard y Kihara para diferentes conjuntos de datos experimentales, acotados a diferentes valores con respecto a la presión crítica P_c de cada uno de los alcanos de la serie homóloga $C_2 - C_{10}$.

Comprobamos así que los resultados obtenidos para σ_{ij} son perfectamente concordantes dentro de cada serie, mientras que los ε_{ij} presentan una notable influencia del conjunto de datos analizado. Nótese por ejemplo en el caso *LJ*, que los parámetros obtenidos para reproducir las coordenadas críticas, tienen poco que ver con los optimizados para conjuntos de datos de alta presión. Podríamos

pensar en el conocido mal comportamiento de los desarrollos perturbativos MSA en la región crítica, pero tampoco parece haber una buena concordancia entre los resultados de $P < 5.0 P_c$ y $P < 15 P_c$, donde en cualquiera de los dos, la influencia de las coordenadas críticas, es mínima. Igualmente, resultados típicos que provienen de estudios de simulación, muestran que para reproducir el segundo coeficiente del virial de hidrocarburos con un modelo de interacción multicentro de Lennard-Jones [Vega y López Rodríguez, 1996], pueden resultar adecuados, los valores ($\omega_{11} = 6278$, $\omega_{12} = 4244$, $\omega_{22} = 2868$), al menos del mismo orden de magnitud que los obtenidos en nuestro estudio.

Igualmente las expresiones deducidas y los valores experimentales hallados ponen de manifiesto una clara tendencia en la evolución de los parámetros del potencial, a medida que la longitud de la cadena se hace muy grande. Este aspecto ya fue discutido en las ecs. 5.131-5.134. Los resultados numéricos para estos límites son

$$\lim_{N_c \rightarrow \infty} \frac{\varepsilon(N_c)}{k_B} = \frac{\omega_{22}}{\lambda_2 \nu_2} = 2803.84 \text{ K} \quad (5.177)$$

$$\lim_{N_c \rightarrow \infty} \sigma(N_c) = \left(\frac{\nu_2}{\lambda_2} \right)^{\frac{1}{3}} = 7.72 \text{ Å} \quad (5.178)$$

$$\lim_{N_c \rightarrow \infty} r_{\min}(N_c) = \left(\frac{\kappa_2}{\lambda_2} \right)^{\frac{1}{3}} = 8.25 \text{ Å} \quad (5.179)$$

$$\lim_{N_c \rightarrow \infty} x_s(N_c) = \frac{1}{(1 - 2^{1/6})} \left[\left(\frac{\kappa_2}{\nu_2} \right)^{\frac{1}{3}} - 2^{1/6} \right] = 0.44 \quad (5.181)$$

5.6.4 Aplicación del modelo meso-escala para la predicción de las coordenadas críticas de n-alcenos

Resulta ya sobradamente conocida, y a ella nos hemos referido en varias ocasiones a lo largo de este texto, la imposibilidad que tienen las *eos* clásicas para describir exactamente las coordenadas críticas de un fluido, ni siquiera en el caso más simple de moléculas esféricas. Esta limitación es extensible tanto a moléculas reales como a fluidos teóricos de simulación. Aun así, ciertas matizaciones podrían hacerse al respecto. En realidad, puede que la principal dificultad esté en reproducir simultáneamente y de forma coherente, el conjunto de la curva de coexistencia líquido-vapor, cuyo punto límite de coincidencia entre fases, es precisamente el punto crítico.

¿Podría describirse de forma aislada las tres coordenadas (ρ_c , T_c , P_c) de un punto crítico?. En principio,

la respuesta matemática simple es que si una ecuación de estado clásica tiene al menos tres parámetros ajustables y se conocen los valores experimentales de las tres coordenadas críticas, nada impide que podamos imponer las tres condiciones de contorno que verifica cualquier punto crítico de un fluido simple

$$\left\{ P(\rho_c, T_c, \xi_k) = P_c \quad \frac{\partial}{\partial \rho} P(\rho_c, T_c, \xi_k) = 0 \quad \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} P(\rho_c, T_c, \xi_k) = 0 \right\} \quad (5.183)$$

de las que en principio se podrían obtener los valores de los tres parámetros indeterminados ξ_k . En la práctica, la experiencia demuestra que la situación puede no ser tan sencilla, ya que una ecuación clásica, en general no estará dotada de la estructura funcional adecuada para proporcionar valores reales de ξ_k que verifiquen simultáneamente las tres condiciones. Algunas ecuaciones de estado teóricas podrían aproximarse bastante a esta situación, sobre todo si consideramos la posibilidad de trabajar con un ajuste matemático, en lugar de un sistema de ecuaciones, de forma que simplemente se optimice todo lo posible las diferencias entre predicciones teóricas y valores experimentales. Aun así, en general esto traerá consigo una pobre estimación de la curva de coexistencia. Mención aparte merecen las ecuaciones de estado empíricas, las cuales se centran en predecir de forma efectiva toda la curva de coexistencia de una sustancia, incluido su punto crítico. En general estas *eos* adolecerán de un pobre comportamiento en la región de alta densidad.

Un simple análisis teórico nos ayudará a centrar más esta situación. Consideremos por ejemplo una ecuación de estado perturbativa como la de Tang y Lu para el potencial de Lennard-Jones en su versión *SAFT*, e intentemos predecir con ella las coordenadas críticas de la serie de n-alcenos. En principio resulta factible obtener las coordenadas críticas teóricas ofrecidas por esta ecuación de estado. En la Tabla 5.9 presentamos algunos de estos valores para diferentes valores del número de segmentos de la cadena.

En un potencial de Lennard-Jones, tendremos dos parámetros ajustables ε y σ , los cuales quedan naturalmente englobados dentro de las variables reducidas

$$\rho^* = \rho \sigma^3 \quad T^* = \frac{T}{\varepsilon/k_B} \quad P^* = \frac{P \sigma^3}{\varepsilon} \quad (5.184)$$

Si aplicamos la dependencia formulada para nuestro modelo de n-alceno, ligando estos parámetros a su variación con el número de segmentos, tendremos que la densidad y temperaturas críticas pueden expresarse como

$$\rho_c^* = \rho_c \frac{\varphi_\sigma(N_c)}{\varphi_m(N_c)} \rightarrow \rho_c = \rho_c^* \frac{[\lambda_1 + \lambda_2(N_c - 2)]}{[\nu_1 + \nu_2(N_c - 2)]} \quad (5.185)$$

$$T_c^* = \frac{T_c}{\varepsilon/k_B} = T_c \frac{\varphi_m(N_c) \varphi_\sigma(N_c)}{\varphi_\varepsilon(N_c)} \rightarrow T_c = T_c^* \frac{[4 \omega_{11} + 4 \omega_{12}(N_c - 2) + \omega_{22}(N_c - 2)^2]}{[\lambda_1 + \lambda_2(N_c - 2)][\nu_1 + \nu_2(N_c - 2)]} \quad (5.186)$$

m	ρ_c^*	T_c^*	P_c^*
1	0.311405	1.38984	0.163680
2	0.142736	1.95379	0.111251
3	0.087730	2.30135	0.081320
4	0.061503	2.54651	0.063139
5	0.046489	2.73290	0.051122
6	0.036893	2.88137	0.042643
7	0.030289	3.00373	0.036383
8	0.025500	3.10699	0.031587
9	0.021889	3.19588	0.027812

Tabla 5.9: Valores de coordenadas críticas reducidas, obtenidas teóricamente con la eos *LJ-SAFT* [Tang et al., 2001] para cadenas con número creciente de segmentos m .

y un ajuste de los coeficientes entre las coordenadas teóricas reducidas y los valores experimentales de los n-alcenos, nos permitiría obtener inmediatamente los valores de los coeficientes del modelo.

Algo distinto es el caso de la presión crítica reducida, para la que ya no tenemos ningún grado de libertad, puesto que ε y σ están previamente fijados. De esta forma, solo cabría esperar que la propia estructura matemática de la *LJ-SAFT* pudiera predecir adecuadamente la presión crítica, pero por desgracia, el formalismo de Tang y Lu, basado en la *MSA*, ofrece estimaciones del punto crítico muy elevadas. Ello se traduce en que, si bien las predicciones de la densidad y la temperatura críticas de n-alcenos, es muy adecuada, no lo son los valores de presión crítica, haciendo que la evolución del factor de compresibilidad crítico ($Z_c = P_c^* / \rho_c^* T_c^*$) sea creciente con el número de carbono, en lugar de decreciente como indican los valores experimentales [Binder et al., 2005] (véase la Fig. 5.10).

Cabe la interesante posibilidad de que la eos *Kihara-SAFT*, que ofrece de forma natural un nuevo parámetro ajustable, pudiera resolver esta discrepancia en la predicción de las coordenadas críticas. Desafortunadamente, el análisis no es tan simple como en el caso precedente. El tercer parámetro del modelo, bien la distancia de mínimo r_{min} o el diámetro de núcleo duro r_s no intervienen de forma espontánea en las variables reducidas, y aparece de forma explícita en la ecuación de estado. Podríamos construir una nueva tabla, semejante a la 5.9, en la que se incluyera un barrido razonable de valores de x_s para cada valor de m . Tendríamos así un amplio conjunto de valores teóricos de los que cabe, por ajuste simultáneo, obtener los coeficientes del modelo. Obsérvese que en este caso no disponemos de la posibilidad de predecir por separado alguna de las coordenadas críticas, sino que el ajuste debe hacerse de forma simultánea a las tres variables críticas de cada alcano. Este procedimiento de cálculo, en el que se ajustan simultáneamente tres ecuaciones que dependen del mismo conjunto de coeficientes, no está exento de dificultades prácticas, y en definitiva, lo único que haremos es forzar la optimización de los coeficientes del modelo para reproducir las coordenadas críticas, a costa de empeorar significativamente la predicción de la curva de coexistencia. Finalmente, optaremos por trabajar con los coeficientes descritos en la Tabla 5.7 y predecir las coordenadas

críticas resolviendo un sistema de tres ecuaciones (ver ec. 5.183). Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 5.10.

Al igual que ocurre con el modelo basado en un potencial de Lennard-Jones, con este nuevo modelo de tipo Kihara, logra reproducirse razonablemente bien la evolución de las coordenadas de densidad y temperatura crítica, incluso más allá del límite $N_c = 10$, para el cual no ha sido planteado el ajuste de datos PVT. Por el contrario, la presión crítica sufre la desviación característica del desarrollo de perturbativo de Tang y Lu. De hecho, el factor de compresibilidad presenta una desviación casi constante para cualquier n-alcano, que se sitúa en torno a $Z_c^{cal} = 1.43 Z_c^{exp}$, de la cual es casi por entero responsable, la desviación en la presión. Parece constatarse de nuevo que las dificultades de las ecuaciones de estado que se derivan del formalismo de Tang y Lu, y más probablemente de la aproximación *MSA*, para reproducir correctamente todas las coordenadas críticas. En esencia, el desarrollo en serie de la ecuación de estado en torno a las condiciones críticas, que ya presentamos en la ec. 3.104, muestra una falta de concordancia entre los exponentes de la densidad y la temperatura de la *eos*, y los calculados mediante modelos de renormalización. La correlación de coeficientes de nuestro modelo para n-alcenos no puede incidir en este aspecto, puesto que solo es dependiente de la variable N_c .

Puede concluirse que los resultados obtenidos con el modelo meso-escala basado en la *eos* de Kihara, no resultan ser estrictamente superiores a los de un modelo equivalente basado en la ecuación de Lennard-Jones [Binder *et al.*, 2005], y en cualquier caso no resulta factible la descripción de las coordenadas críticas de n-alcenos con cualquiera de estas *eos*. Aun así, la presencia de un cuarto parámetro (x_s) en la ecuación de estado de Kihara, posibilita que la misma ecuación de estado que predice mal las coordenadas críticas de la Fig. 5.10, describa con razonable exactitud, el conjunto del diagrama de fases del fluido. La *eos* de Lennard-Jones, con solo tres parámetros, no muestra esta misma flexibilidad, y con ella debe optarse por describir de forma independiente las coordenadas críticas, con un grado de exactitud semejante al de la Fig. 5.10, o el resto del diagrama de fases, esta vez de forma muy inferior a la ecuación de Kihara.

5.6.5 Estudio de la coexistencia líquido-vapor de n-alcenos

Vista ya la dificultad para predecir las coordenadas críticas con el modelo *Kihara-SAFT* para n-alcenos, cabe poner en valor la capacidad predictiva de esta misma *eos* para reproducir una amplia región de la curva de coexistencia líquido-vapor. Tras imponer las habituales condiciones de equilibrio de fases (igualdad de presiones, temperatura y potenciales químicos), los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 5.11

Puede obtenerse una razonable concordancia con los datos experimentales, al menos hasta alcanzar temperaturas de 0.85 veces la temperatura crítica experimental. La calidad de las predicciones es comparable a la de un ajuste sobre un alceno individual con la *eos* de *Kihara-SAFT*.

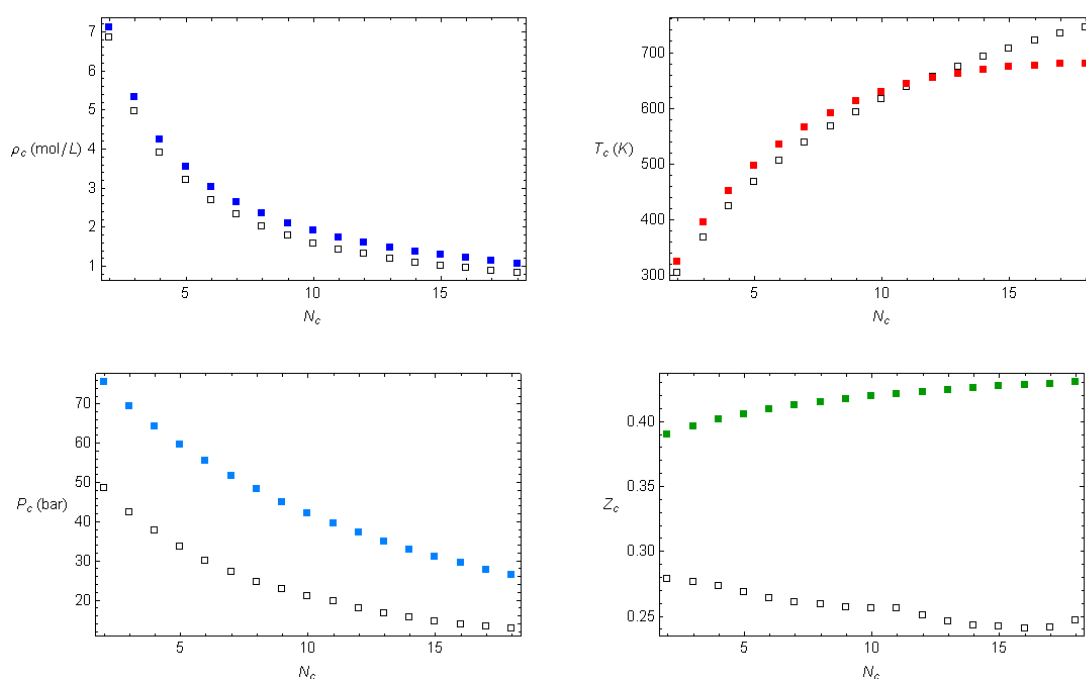


Figura 5.10: Predicción de las coordenadas críticas de varios n-alcanos con el modelo Kihara-SAFT meso-escala. Los símbolos huecos (\square) representan los datos experimentales, mientras que los de color sólido (\blacksquare) corresponden a las predicciones teóricas del modelo.

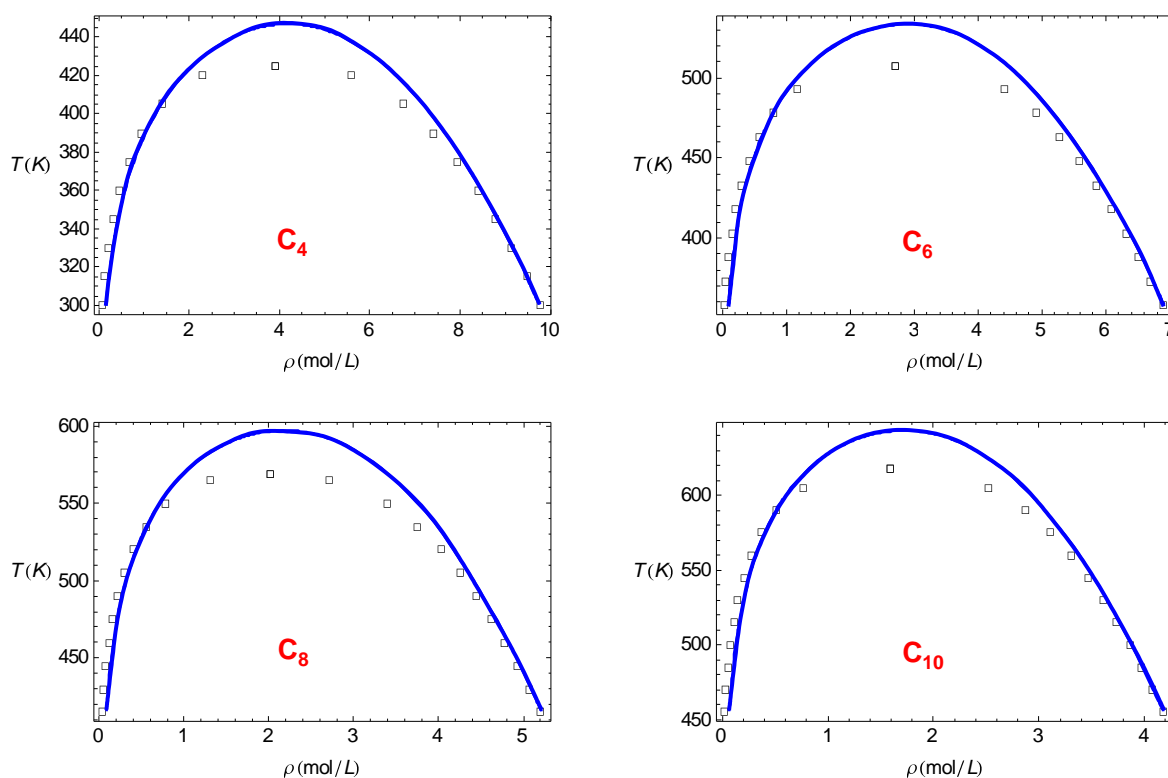


Figura 5.11: Predicción del equilibrio líquido-vapor de varios n-alcanos con el modelo Kihara-SAFT meso-escala. Los símbolos huecos (\square) representan los datos experimentales y la línea continua corresponde a la predicción de la ecuación de estado.

Para finalizar este estudio, en la Fig. 5.12 pueden verse los resultados de las predicciones de datos PVT en un intervalo amplio de algunos alcanos representativos. La concordancia alcanzada es bastante alta, mientras que otras ecuaciones de estado, como la *PC-SAFT*, fracasan en la descripción de los datos de alta presión, señal inequívoca de que han sido diseñadas semiempíricamente para conjuntos de datos más reducidos.

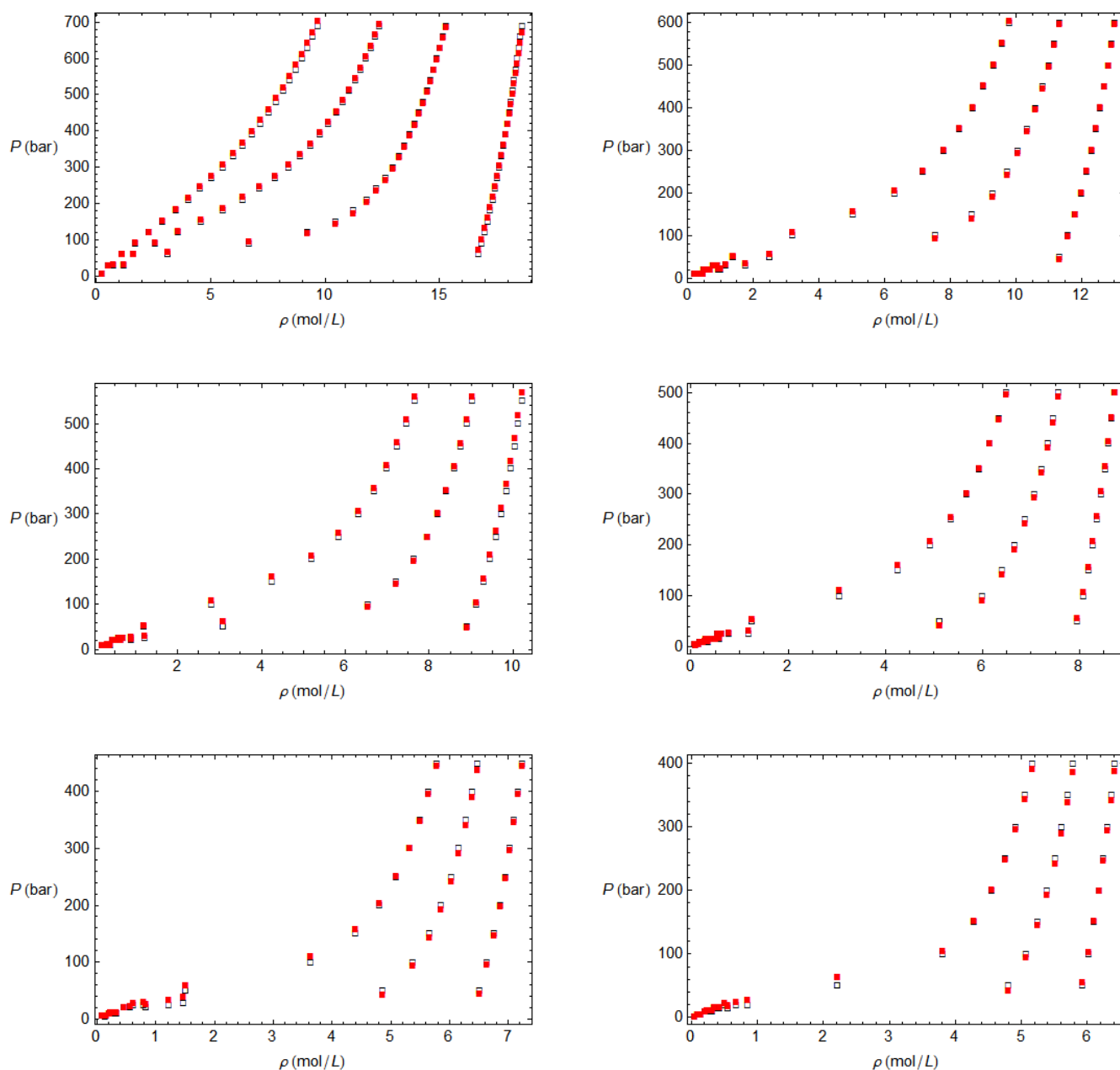


Figura 5.12: Predicción de datos PVT de algunos n-alcanos con el modelo Kihara-SAFT meso-escala. Los símbolos huecos (\square) representan los datos experimentales y los sólidos (\blacksquare), la predicción de la ecuación de estado.

5.7 Resumen y conclusiones del Capítulo 5

La herramienta más poderosa disponible en la actualidad para describir moléculas muy asimétricas, sometidas a cambios conformacionales o en general grandes cadenas moleculares, sigue siendo la *Teoría Termodinámica de Perturbaciones (TPT)* de Wertheim. Gran parte del éxito práctico de esta teoría es que permite establecer una conexión casi directa entre la ecuación de estado de un monómero aislado y la que describe el conjunto de la cadena. De esta forma, la *TPT*, constituye el vehículo natural para trasladar las ideas del modelo de ecuación para sustancias simples, presentado en el capítulo precedente, hasta una nueva ecuación de estado para moléculas complejas. Para tal fin hemos desarrollado los siguientes puntos:

- Formulación analítica de una ecuación de estado tipo *SAFT*, basada en la utilización de la *eos* de Kihara como descriptora de las contribuciones de segmento.
- Análisis del comportamiento de la *eos Kihara-SAFT* en la descripción de propiedades *PVT* de las mismas sustancias simples citadas en el capítulo anterior. Comparación con otras ecuaciones de estado *SAFT* para este tipo de moléculas, tales como las formulaciones clásicas para pozo cuadrado [Huang y Radosz, 1990] y para Lennard-Jones [Chapman et al., 1990; Tang y Lu, 2000], así como de modificaciones para cuerpos convexos [Chen y Mi, 2001] y para potencial de rango variable [Gil-Villegas et al., 1996].
- Comparación para la descripción de las propiedades *PVT* de n-alcenos ($C_2 - C_{10}$), de la *eos Kihara-SAFT* con otras ecuaciones de gran relevancia en el momento actual, tales como la *VR-SAFT* [Gil-Villegas et al., 1996] y la *PC-SAFT* [Gross y Sadowski, 2001].
- Desarrollo de un modelo n-alceno de carácter meso-escala, que aun manteniendo la analiticidad y simpleza de manejo de la *Kihara-SAFT*, ofrece un cierto grado de información individualizada sobre las propiedades de los diferentes tipos de segmentos que integran un polímero heterogéneo. De nuevo este modelo se ha aplicado a la descripción de propiedades de n-alcenos en comparación con correlaciones empíricas que provienen de la *PC-SAFT* [Gross y Sadowski, 2001].

Capítulo 6

TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA DE SISTEMAS INHOMOGÉNEOS Y DE SUS INTERFASES

“La densidad de lagrangiana no tiene por qué darse en forma de diferencia entre las energías cinética y potencial. En vez de ello, podemos utilizar cualquier expresión de \mathcal{L} que conduzca a las ecuaciones de campo buscadas ... , la cual no puede deducirse por referencia a ningún sistema mecánico subyacente. Lleva a la ecuación de campo correcta y eso es cuanto deseamos.”

Herbert Goldstein - *Mecánica Clásica*, 2ª edición, 1990

“He visto cosas que no podríais creer: funcionales inhomogéneas que describen la realidad, interpolaciones matemáticas entre dos extremos asintóticos, funciones de correlación en serie jerárquica ..., y todas ellas se perderán cuando las gotas se fundan con el líquido.”

(traducción *libérrima* del original en inglés: I've seen things you people wouldn't believe: Attack ships on fire off the shoulder of Orión. I've watched c-beams glitter in the dark near the Tannhäuser Gate. All those ... moments will be lost in time, like tears...in rain. Time to die.)

Ridley Scout - *Blade Runner*, 1982

6.1 Sistemas inhomogéneos e interfases

Los sistemas fluidos inhomogéneos son aquellos que presentan en su estructura microscópica estadística, algún tipo de asimetría espacial que se traduce en una ruptura de la invarianza translacional [Hansen, 2003]. Por ejemplo, la existencia de dos o más fases homogéneas en equilibrio termodinámico, darán lugar en su conjunto, a un sistema inhomogéneo. Igualmente la consideración de fluidos que se encuentran en las cercanías de paredes físicas, por ejemplo en sustratos sólidos, capilares y poros, corresponderán también a sistemas inhomogéneos. Incluso, los plasmas confinados en campos electromagnéticos constituyen ejemplos de fluidos inhomogéneos [Evans, 1992]. Finalmente, y estrechamente relacionado con el caso anterior, la presencia de campos externos que interaccionen con las partículas del fluido, tanto escalares como direccionales, también darán lugar a estructuras inhomogéneas.

Conviene señalar que la inhomogeneidad no se deriva de las posibles asimetrías en las interacciones intermoleculares. En efecto, en el seno (*bulk* en la literatura inglesa) de un fluido isótropo, la estructura microscópica a muy pequeña escala, puede mostrar una dependencia de las orientaciones moleculares, que podrá ser descrita mediante una función de distribución radial $g_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}, \omega_1, \omega_2)$ entre los distintos átomos que constituyen las moléculas y dependiente de las variables angulares que determinan las orientaciones relativas de las mismas. Aun así, al efectuar un promedio orientacional sobre las orientaciones accesibles de cada una de las moléculas, el resultado será una función de distribución radial que, además de las variables termodinámicas como temperatura y densidad, solo depende de la distancia entre centros moleculares. Tomando como centro cualquiera de las moléculas del seno del fluido, puede así definirse una función densidad $\rho(r)$ que determina la variación local de la densidad del fluido. Esta densidad que en definitiva se calcula mediante un promedio de la forma

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = \rho(r) \quad \rightarrow \quad \rho(r) = \rho_0 g(r) = \rho_0 \left\langle g_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}, \omega_1, \omega_2) \right\rangle_{\omega_1, \omega_2} \quad (6.1)$$

donde $\rho_0 = N/V$ es la densidad volumétrica macroscópica del fluido, será una función estrictamente simétrica, es decir con variación uniforme, aunque no necesariamente monótona, en las tres direcciones del espacio tridimensional, y por tanto describible mediante una sola variable radial (r). Esta condición ya no será aplicable en un sistema estrictamente inhomogéneo, donde en al menos una dirección del espacio, tendremos una *densidad local* o *perfil de densidad*, que depende específicamente de las coordenadas espaciales absolutas (marco de referencia externo al sistema). Consideremos por ejemplo un recinto prismático de carácter macroscópico, en cuyo interior hay un fluido que mantiene un equilibrio entre las fases líquida y vapor, según el esquema de la Fig. 6.1

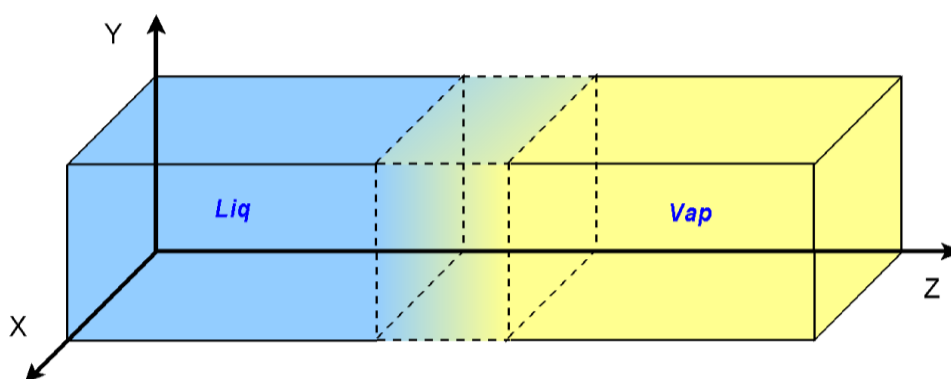


Figura 6.1: Distribución de las fases líquido y vapor con su interfase, en un equilibrio termodinámico, dentro de un recinto macroscópico en ausencia de gravedad.

En la región interna (*bulk*) de cada una de las fases únicas, tenemos sendos fluidos homogéneos que pueden ser descritos mediante el tradicional formalismo termoestadístico, basado en la construcción de ecuaciones de estado a partir de la función de distribución radial, y comúnmente, con el recurso a las teorías perturbaciones. En la región cercanamente próxima al contacto entre ambas fases, la situación cambia radicalmente. Mientras que en dos direcciones del espacio, perpendiculares al eje longitudinal de la celda, la homogeneidad sigue estando presente (suponemos tamaños macroscópicos en la celda, sin efectos apreciables de pared), la coordenada axial manifiesta un comportamiento específico, de cara a la estructura del fluido.

Tradicionalmente este tipo de sistemas, y todos los relacionados con el equilibrio de fases se han abordado mediante la búsqueda de las condiciones termodinámicas que permitían la presencia simultánea de estas dos fases homogéneas (igualdad de temperaturas, presiones y potenciales químicos). En esencia se trataba de aplicar una ecuación de estado, no necesariamente la misma, a cada fase por separado, y encontrar las condiciones de compatibilidad simultánea. El resultado no podía dejar de ser el de dos fases fluidas macroscópicas que contactan a través de una lámina de espesor nulo, la cual permitía el intercambio de partículas y energía.

En las últimas décadas, el desarrollo de formalismos teóricos específicamente pensados para describir sistemas inhomogéneos ha supuesto una de las vías más prometedoras para abordar sistemas de una complejidad que tradicionalmente han resistido el análisis teórico exacto.

Ahora ya no consideramos dos fases homogéneas en equilibrio sino una sola fase inhomogénea, que tiene como característica principal la presencia de una región donde se produce una suave transición de comportamientos entre las dos regiones extremas.

De esta forma, todos los sistemas inhomogéneos que se derivan de la presencia de dos fases homogéneas en equilibrio, se caracterizan también por la existencia de la llamada *interfase*. El conocimiento detallado de la estructura y propiedades de esta región, que por otra parte tampoco es fácil de abordar experimentalmente, abre la puerta a la descripción de numerosos procesos físicos de creciente interés, tanto teórico como de aplicación industrial. La forma más conveniente de caracterizar la interfase es mediante la representación de un perfil de densidad que evoluciona con la posición. El resultado es una curva con hábito semejante al que podemos ver en la Fig. 6.3, y que más tarde analizaremos en detalle. Básicamente, se observa en ella la presencia de una pareja de densidades uniformes extremas, que corresponden a las fases homogéneas en equilibrio, las cuales quedan conectadas a través de una brusca transición en el espacio, que puede identificarse con la interfase. Obsérvese en cualquier caso, la presencia de uno de los principales problemas asociados a este estudio, tal es la ausencia de límites precisos que delimiten esta región. Es por tanto imposible definir físicamente donde empieza o acaba cada una de las fases homogéneas extremas, y tal límite debe establecerse mediante algún tipo de criterio matemático, que es siempre plausible pero en cualquier caso arbitrario.

6.2 Termodinámica Estadística de sistemas inhomogéneos

Consideremos un sistema inhomogéneo genérico en el que puedan fluctuar el número de partículas N y su energía total E . El origen de la inhomogeneidad puede estar descrito mediante el llamado *potencial químico intrínseco* $\psi(r)$, definido como

$$\psi(r) = \mu - \phi(r) \quad (6.2)$$

siendo μ el potencial químico y $\phi(r)$ el potencial de un campo escalar externo, que podría incluir la propia configuración de las paredes del recipiente macroscópico, las cuales se comportarán como barreras de potencial infinito.

De cara a su caracterización termodinámica, sin perder la generalidad, un sistema como el descrito podría ser entendido como un colectivo de tipo gran canónico, en el que las variables de volumen (V), temperatura (T) y potencial químico permanecen constantes. En este tipo de sistemas, el cambio de energía interna resultante de un cambio infinitesimal en el estado de equilibrio viene dado por [Hansen y McDonald, 2006]

$$\delta U = T \delta S + \int \rho^{(1)}(r) \delta \phi(r) d\vec{r} + \mu \delta N \quad (6.3)$$

siendo $\rho^{(1)}(r)$ el *perfil de densidad*, que corresponde a la densidad del fluido en el punto r , promediada en el colectivo gran canónico

$$\rho^{(1)}(r) = \langle \rho(r) \rangle \quad (6.4)$$

Análogamente, puesto que la energía interna y la energía libre están ligadas por la relación termodinámica básica

$$F = U - TS \quad (6.5)$$

tendremos para la variación infinitesimal de la energía libre

$$\delta F = -S \delta T + \int \rho^{(1)}(r) \delta \phi(r) d\vec{r} + \mu \delta N \quad (6.6)$$

Definimos igualmente una *energía libre intrínseca* \mathbb{F} , característica del fluido e independiente del campo externo aplicado, tal que

$$\mathbb{F} = F - \int \rho^{(1)}(r) \phi(r) d\vec{r} \quad (6.7)$$

siendo su variación

$$\delta \mathbb{F} = -S \delta T - \int \delta \rho^{(1)}(r) \phi(r) d\vec{r} + \mu \delta N = -S \delta T + \int \delta \rho^{(1)}(r) \psi(r) d\vec{r} \quad (6.8)$$

A la vista de estas expresiones, resulta natural interpretar la energía libre intrínseca como una funcional del perfil de densidad $\rho^{(1)}(r)$, e incluso una función de la variable T . De esta forma, los cambios en \mathbb{F} corresponderán a una derivada funcional con respecto al perfil $\rho^{(1)}(r)$. Puesto que además, siempre resultará posible expresar la energía libre intrínseca como una suma de una contribución ideal, más otra de exceso, puede ponerse

$$\mathbb{F}[\rho^{(1)}(r)] = \mathbb{F}^{id}[\rho^{(1)}(r)] + \mathbb{F}^{ex}[\rho^{(1)}(r)] \quad (6.9)$$

donde el término ideal, para partículas esféricas, toma la forma exacta

$$\mathbb{F}^{id}[\rho^{(1)}(r)] = kT \int \rho^{(1)}(r) \left\{ \text{Ln}[\Lambda^3 \rho^{(1)}(r)] - 1 \right\} d\vec{r} \quad (6.10)$$

6.2.1 Gran potencial de un sistema inhomogéneo

En un colectivo gran canónico, el potencial termodinámico característico es el llamado *gran potencial* Ω , definible como [Hansen y McDonald; 2006, McQuarrie, 2000]

$$\Omega = F - N\mu = U - TS - N\mu = -PV \quad (6.11)$$

donde podríamos también sustituir la energía libre que aparece en la ec. 6.7, dando lugar a

$$\Omega = \mathbb{F} + \int \rho^{(1)}(r) \phi(r) d\vec{r} - N\mu \quad (6.12)$$

$$\Omega = \mathbb{F} + \int \rho^{(1)}(r) \phi(r) d\vec{r} - \mu \int \rho^{(1)}(r) d\vec{r} \quad (6.13)$$

$$\Omega = \mathbb{F} - \int \rho^{(1)}(r) \psi(r) d\vec{r} \quad (6.14)$$

y de acuerdo con la con la *teoría de densidades funcionales (DFT)*, un fluido inhomogéneo, no necesariamente en equilibrio, sobre el que actúa un campo externo $\phi(r)$, está caracterizado termodinámicamente por una funcional de algún perfil de densidad $n(r)$ fijado arbitrariamente [Hansen y McDonald; 2006, Rowlinson y Widom, 2003], tal que

$$\Omega_\psi[n(\vec{r})] = \mathbb{F}[n(\vec{r})] - \int n(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (6.15)$$

o bien

$$\Omega_\psi[n(\vec{r})] = \int \left\{ f[n(\vec{r})] - n(\vec{r}) [\mu - \phi(\vec{r})] \right\} d\vec{r} \quad (6.16)$$

siendo f la densidad de energía libre intrínseca

$$\mathbb{F}[n(\vec{r})] = \int f[n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (6.17)$$

Esta funcional, para una cierta función óptima $n(r) = \rho(r)$, tomara un valor extremal mínimo, que coincidirá con el valor del gran potencial del sistema en equilibrio. Para ello, la condición necesaria es

$$\left. \frac{\delta \Omega_{\psi} [n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \right|_{n(\vec{r})=\rho(\vec{r})} = 0 \quad \rightarrow \quad \Omega_{\psi} [\rho(\vec{r})] = \min \quad (6.18)$$

Puede argumentarse que la densidad $\rho(r)$ que hace mínima la funcional de la ec. 6.18, es la densidad de equilibrio del sistema, y corresponde a un promedio, con correlaciones de orden uno (*single-particle density*), sobre el colectivo *gran canónico*. Esta densidad es coincidente con la definida en la ec. 6.4, y por tanto es interpretable como un *perfil de densidad*. Nótese además que en estas condiciones de equilibrio, el valor de la extremal de la ec. 6.18, coincide con el gran potencial del sistema. En lo sucesivo, para facilitar la notación, nos referiremos al perfil de densidad, simplemente como $\rho(r)$, entendiéndose que en realidad estamos haciendo referencia a la identidad

$$\rho^{(1)}(\vec{r}) = \left\langle \rho(\vec{r}) \right\rangle_{\text{gran canónico}} < \rho(\vec{r}) \quad (6.19)$$

Puesto que todos los términos de ec. 6.16, a excepción de la energía libre intrínseca, son bien conocidos, el verdadero problema teórico para describir este tipo de sistemas, se reduce a la búsqueda de una densidad de energía libre intrínseca, capaz de describir adecuadamente la termodinámica del sistema real. Lamentablemente este término no es conocido de forma exacta, y debe recurrirse a trabajar con diversas expresiones plausibles, en función de las características físicas del sistema.

Para comenzar esta caracterización del gran potencial, a menudo resulta más conveniente expresarlo en forma de una densidad funcional $\omega(\rho)$, tal que

$$\Omega[\rho(\vec{r})] = \int \omega[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad \rightarrow \quad \omega[\rho(\vec{r})] = f[\rho(\vec{r})] - \rho(\vec{r})[\mu - \phi(\vec{r})] \quad (6.20)$$

siendo a su vez $f(\rho)$ la densidad funcional de la energía libre intrínseca, nuestra verdadera incógnita. Suponiendo conocida esta funcional, el problema de encontrar el perfil de densidad de equilibrio, según la ec. 6.18, es equivalente a extremalizar el gran potencial

$$\Omega = \int \omega[\rho(\vec{r})] d\vec{r} = \min \quad \rightarrow \quad \frac{\delta \Omega}{\delta \rho(\vec{r})} = 0 \quad (6.21)$$

la cual puede ser desarrollada mediante la conocida ecuación de Euler-Lagrange [*Krasnov et al., 1976; Blanchard y Brüning, 1992; Brunt, 2004*], que actúa directamente sobre la funcional de la densidad $\omega(\rho)$

$$\sum_{j=0} (-1)^j \bar{\nabla}^{(j)} \frac{\partial^{(j)}}{\partial \bar{\nabla}^{(j)} \rho(\vec{r})} \omega[\rho(\vec{r}), \bar{\nabla} \rho(\vec{r}), \dots] = 0 \quad (6.22)$$

6.2.2 Aproximaciones para la funcional de la densidad de energía libre

No existe una teoría general para poder identificar, de forma exacta, la densidad de energía libre intrínseca $f[\rho(r)]$ que describe el equilibrio de un sistema inhomogéneo, incluso en el caso en que el hamiltoniano de energías esté bien definido. Por otra parte, el problema de fondo, podría no diferir grosso modo de muchos otros problemas de la Física en los que se recurre a la minimización de densidades funcionales. En efecto, la aplicación de la ecuación de Euler-Lagrange en su más forma general [Krasnov *et al.*, 1976; Blanchard y Brüning, 1992; Brunt, 2004], ha permitido resolver o al menos replantear elegantemente problemas asociados a numerosos aspectos de la Física teórica, todos ellos relacionados con las llamadas *Teorías de Campos* [Landau y Lifshitz, 1992], tales como la mecánica de ondas clásicas [Goldstein, 1987], partículas cuánticas relativistas y no-relativistas [Messiah, 1975; Sokolov *et al.*, 1989], electromagnetismo [Jackson, J.D., 1980], campos gravitacionales y modelos de partículas [Weinberg, 1995, 2000; Bousso R. y Polchinski J., 2004]. Resulta sugerente comprobar cómo la solución a muchos de estos problemas, surge de extrapolar ideas y relaciones de la física clásica para sistemas simples a otros sistemas conceptualmente más complejos. A lo largo de los años se alcanzó la evidencia práctica de la inexistencia de reglas universales para establecer esta equivalencia [Goldstein, 1987]. Muchas soluciones, como las de campos cuánticos, provienen de generalizar las diversas contribuciones de energía del sistema, dotándolas de una dependencia con la función que describe globalmente el campo. En otras ocasiones, son los balances de densidad y energía (ecuaciones de continuidad) la forma partida más adecuada. En general, se admite la posibilidad de construir ad hoc, funcionales minimizables con tal que las soluciones verifiquen todos los requisitos exigibles al sistema físico (conservación, covarianza, paridad, etc.).

La Termodinámica Estadística de fluidos ha comenzado, quizás más recientemente, a realizar un uso creciente de este tipo de técnicas y su alcance definitivo está aun por evaluar. En concreto, para la descripción de sistemas inhomogéneos, se han presentado numerosas vías de trabajo, encaminadas todas ellas a establecer propuestas plausibles para la funcionalidad de la densidad de energía libre f . Quizás la más simple de todas, pasa por identificar el comportamiento inhomogéneo con el de un sistema homogéneo equivalente, de forma que al término puramente local y homogéneo, se le añade un término complementario, que da cuenta de todas las correlaciones de carácter no locales presentes en el sistema. De una forma puramente esquemática, podríamos poner

$$\mathbb{F}_{\text{inhom}}[\rho(\vec{r})] = \int f_{\text{inhom}}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \approx \int \left\{ f_{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] + \left\langle f_{\text{no local}}[\rho(\vec{r}, \vec{r}')] \right\rangle \right\} d\vec{r} \quad (6.23)$$

la cual se conoce como *aproximación de densidad local (LDA)*, con algunas variantes a las que más tarde haremos referencia, y que pese a su simplicidad, ha sido aplicada con éxito a la predicción de perfiles de partículas coloidales sometidas a un campo externo, cómo la gravedad o una fuerza centrífuga [Biben, Hansen y Barrat, 1993].

La contribución f_{hom} puede ser descompuesta en sus dos contribuciones naturales, ideal más exceso

$$\mathbb{F}[\rho(\vec{r})] = \int f_{id}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} + \int f_{ex}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (6.24)$$

donde la contribución ideal ha quedado definida exactamente en la ec. 6.10, pero para la contribución de exceso f_{ex} , mucho más compleja de describir, tendremos que recurrir a algún tipo de desarrollo aproximado.

El candidato ideal para abordar esté término de exceso, es sin duda la teoría de perturbaciones. Para ello puede hacerse de nuevo una generalización de las expresiones para sistemas homogéneos, basados en una densidad uniforme ρ , a sus formas equivalentes con el perfil de densidad $\rho(r)$. Sin necesidad de profundizar demasiado en este dificultoso tema, baste indicar que la energía libre de exceso, podría expresarse como [Hansen y McDonald, 2006]

$$\begin{aligned} \mathbb{F}^{ex}[\rho(\vec{r})] = & \mathbb{F}_0^{ex}[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \rho^{(1)}(\vec{r}) \rho^{(1)}(\vec{r}') u_1(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \\ & + \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \iint \rho^{(1)}(\vec{r}) \rho^{(1)}(\vec{r}') h^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}', \lambda) u_1(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \end{aligned} \quad (6.25)$$

donde el último sumando, que representa las correlaciones de segundo orden, podrían ser despreciada en primera aproximación, resultando

$$\mathbb{F}^{ex}[\rho(\vec{r})] = \mathbb{F}_0^{ex}[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') u_1(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (6.26)$$

En estas expresiones \mathbb{F}_0^{ex} es la energía libre intrínseca de un hipotético sistema que interacciona mediante un potencial de referencia, y exhibe un perfil de densidad $\rho(r)$. Comúnmente es elegido como de tipo *HS*, con la habitual forma de Carnahan y Starling

$$a_{HS}^{ex} = \frac{\beta A_{HS}}{N} = \frac{(4\eta - 3\eta^2)}{(1 - \eta)^2} \rightarrow f_{HS}^{ex} = \frac{A_{HS}}{V} = \frac{N a_{HS}}{\beta V} = \frac{\rho}{\beta} a_{HS} \quad (6.27)$$

de donde

$$\mathbb{F}_0^{\text{ex}}[\rho(\vec{r})] \equiv \mathbb{F}_{\text{HS}}^{\text{ex}}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{\beta} \int \rho(\vec{r}) \frac{[4\eta(\vec{r}) - 3\eta^2(\vec{r})]}{[1 - \eta(\vec{r})]^2} d\vec{r} \quad \eta(\vec{r}) = \frac{\pi}{6} \rho(\vec{r}) \quad (6.28)$$

El resultado de sustituir las ecs. 6.10 y 6.26 en la ec. 6.15, sería el gran potencial

$$\begin{aligned} \Omega[\rho(\vec{r})] = & \mathbb{F}_0^{\text{id}}[\rho(\vec{r})] + \mathbb{F}_0^{\text{ex}}[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') u_1(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \\ & - \int \rho(\vec{r}) [\mu - \phi(\vec{r})] d\vec{r} \end{aligned} \quad (6.29)$$

ecuación que, debido a la presencia del término de referencia *HS*, tiene que ser forzosamente no lineal, y debe ser resuelta numéricamente. Sobre este planteamiento de partida se han desarrollado diversas variantes. Recientemente la inclusión de términos propios de un modelo *SAFT* (ver Cap. 5) en la ec. 6.16 [Gloor, Blas, Martín del Río, de Miguel y Jackson, 2002; 2004] e incluso la combinación simultánea de desarrollos perturbativos y correcciones de tipo *gradiente cuadrado* [Tang, 2005; Lutsko, 2007], que analizaremos a continuación, ha supuesto notables avances en la predicción del comportamiento de sistemas con mayor complejidad, incluidos los surfactantes o tensioactivos [García-Lisbona et al., 1998] y líquidos iónicos [Vega et al., 2010; Llovel et al., 2011].

Otra posibilidad, incluso más elaborada, pasa por definir una densidad local pesada o de grano grueso (*coarse grained*), tal que

$$\bar{\rho}(\vec{r}) = \int w(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (6.30)$$

donde $w(r)$ es una cierta función peso, también desconocida y que es necesario definir también de forma plausible [Evans, 1992]. La contribución a la energía libre ideal y de exceso, vendrán dadas por la sustitución de $\bar{\rho}(\vec{r})$ en la ec. 6.29. Relacionado con el modelo de densidad local pesada, puede considerarse la llamada teoría fundamental de la medida (*fundamental-measure theory*) [Rosenfeld, 1989; Rosenfeld, Levesque y Weis, 1990], en la que la función de peso $w(r)$ es una combinación de varias contribuciones que hacen énfasis en aspectos geométricos de las moléculas, entendidas como cuerpos duros, mediante procedimientos emparentados con la *teoría de partícula escalada (SPT)* [Reiss, Frisch y Lebowitz, 1959; Barker y Henderson, 1976]. Si bien esta clase de funcionales pueden dar excelentes resultados para sistemas fuertemente inhomogéneos, e incluso para sólidos [Mederos et al., 1993; Rascón, Mederos y Navascués, 1996], no suele ser posible expresarlos en forma analítica, que es aquí nuestro propósito. En este sentido, nuestra opción está encaminada a la obtención de una expansión perturbativa sobre la función de correlación directa, aplicada al caso de sistemas inhomogéneos, tal y como presentaremos en epígrafes posteriores.

Finalmente, la llamada *aproximación de gradiente cuadrado* (SGA), ha constituido una de las alternativas con mayor relevancia en varias décadas [Cahn y Hilliard, 1959]. Pese a ser históricamente anterior a otras aproximaciones más elaboradas, gran parte del éxito del modelo SGA puede ser debido a la notable sencillez de su planteamiento de partida, así como a la posibilidad de obtener soluciones analíticas del perfil de densidad de equilibrio en sistemas inhomogéneos. Aun así, cabe señalar que este desarrollo parte de ciertas aproximaciones por lo que la solución analítica final es tan solo cualitativamente correcta, e incluye además algún parámetro indeterminado. Por la particular importancia de este modelo, así como por la conexión formal con el nuevo modelo de funcionales que presentaremos más adelante, hemos preferido realizar un desarrollo algo más extenso del mismo en el siguiente apartado.

6.2.3 Desarrollo del modelo de gradiente cuadrado

El punto de partida es admitir que la densidad funcional de energía libre intrínseca total del sistema, podría ser dependiente de las diversas derivadas del perfil de densidad

$$\mathbb{F}[\rho(\vec{r})] = \int f[\rho(\vec{r}), \bar{\nabla}\rho(\vec{r}), \nabla^2\rho(\vec{r}), \dots] d\vec{r} \quad (6.31)$$

argumento planteado por Cahn y Hillard en 1959 [Cahn y Hilliard, 1958; Cahn, 1959; Cahn y Hilliard, 1959], y que por otra parte es análogo a otros esquemas más clásicos, como las densidades lagrangianas para sistemas mecánicos, que ya han demostrado su validez en numerosos campos de la Física [Goldstein, 1987].

En principio, la forma más general para desarrollar la ec. 6.31, es considerar el esquema [Qin y Bhadeshia, 2010]

$$f(\rho, \bar{\nabla}\rho, \nabla^2\rho, \dots) = [a_0(\rho) + a_1(\rho)\rho + a_2(\rho)\rho^2 + \dots] \\ \left[b_0(\rho) + b_1(\rho)\bar{\nabla}\rho + b_2(\rho)(\bar{\nabla}\rho)^2 + \dots \right] \left[c_0(\rho) + c_1(\rho)\nabla^2\rho + c_2(\rho)(\nabla^2\rho)^2 + \dots \right] \dots \quad (6.32)$$

que se traduciría en, al menos, 27 términos para la funcional, y un número mucho mayor cuando esta es introducida en ecuación de Euler-Lagrange y se procede a calcular las derivadas con respecto a la posición. Obsérvese que, en principio, cualquiera de los coeficientes de la serie podría ser dependiente del propio perfil $\rho(r)$. Podemos simplificar algo este desarrollo, si tenemos en cuenta que la función $\rho(r)$ debe ser simétrica con respecto al origen, por lo que solo intervendrán los términos de orden par, reduciéndose a

$$f(\rho, \bar{\nabla}\rho, \nabla^2\rho, \dots) = \left[a_0(\rho) + a_2(\rho)\rho^2 + \dots \right] \left[b_0(\rho) + b_2(\rho)(\bar{\nabla}\rho)^2 + \dots \right] \\ \left[c_0(\rho) + c_2(\rho)(\nabla^2\rho)^2 + \dots \right] \dots \quad (6.33)$$

que al ser desarrollado, sigue conteniendo un mínimo de 8 términos en la funcional de partida. Una última simplificación puede alcanzarse reorganizando los términos resultantes del desarrollo de la ec. 6.33. Tendríamos así

$$f(\rho, \bar{\nabla}\rho, \nabla^2\rho) = f_{00}(\rho) + f_{20}(\rho)(\bar{\nabla}\rho)^2 + f_{02}(\rho)(\nabla^2\rho)^2 + f_{22}(\rho)(\bar{\nabla}\rho)^2(\nabla^2\rho)^2 + \dots \quad (6.34)$$

y truncando arbitrariamente la serie en el término cuadrático de la derivada primera

$$f(\rho, \bar{\nabla}\rho, \nabla^2\rho) \approx f_0(\rho) + f_2(\rho)(\bar{\nabla}\rho)^2 \quad (6.35)$$

El término f_0 corresponde a la densidad de energía libre intrínseca del sistema homogéneo, en el que la densidad asintótica uniforme ρ_∞ , se ha reemplazado por el perfil de densidad $\rho(r)$, dando lugar a la densidad de gran potencial

$$\omega(r, \rho, \bar{\nabla}\rho) \approx f_0(\rho) + f_2(\rho)(\bar{\nabla}\rho)^2 - \rho [\mu - \phi(\vec{r})] \quad (6.36)$$

susceptible de ser minimizada mediante el cálculo de las derivadas

$$\frac{\partial \omega}{\partial \rho} = \frac{\partial f_0(\rho)}{\partial \rho} + \frac{\partial f_2(\rho)}{\partial \rho} (\bar{\nabla}\rho)^2 - [\mu - \phi(\vec{r})] \quad (6.37)$$

$$\frac{\partial \omega}{\partial \bar{\nabla}\rho} = 2 f_2(\rho) (\bar{\nabla}\rho) \quad (6.38)$$

$$\bar{\nabla} \left(\frac{\partial \omega}{\partial \bar{\nabla}\rho} \right) = 2 \bar{\nabla} f_2(\rho) (\bar{\nabla}\rho) + 2 f_2(\rho) (\nabla^2\rho) \quad (6.39)$$

y que, de acuerdo con la ec. 6.22, finalmente desemboca en la ecuación diferencial de Euler-Lagrange

$$2 f_2(\rho) (\nabla^2\rho) + 2 \bar{\nabla} f_2(\rho) (\bar{\nabla}\rho) - \frac{\partial f_0(\rho)}{\partial \rho} - \frac{\partial f_2(\rho)}{\partial \rho} (\bar{\nabla}\rho)^2 + \mu - \phi(\vec{r}) = 0 \quad (6.40)$$

Puede además demostrarse, por comparación con ciertos desarrollos del factor de estructura de un fluido homogéneo [Hansen y McDonald, 2006], que para pequeñas fluctuaciones del perfil de densidad, donde la diferencia con los valores asintóticos de la misma fase homogénea (alejada de la inhomogeneidad)

$$\delta\rho(r) = \rho(r) - \rho_\infty \approx 0 \quad (6.41)$$

es suficientemente pequeña, resulta posible establecer la siguiente identificación de términos

$$\left. \frac{\partial^2 f_0(\rho)}{\partial \rho^2} \right|_{\rho(\vec{r})=\rho_\infty} \approx \frac{1}{\beta} \int c(r, \rho_\infty) d\vec{r} \quad (6.42)$$

$$f_2[\rho(\vec{r})=\rho_\infty] \approx \frac{1}{12} \frac{1}{\beta} \int c(r, \rho_\infty) r^2 d\vec{r} \quad (6.43)$$

siendo $c(r)$ la función de correlación directa par (DCF) de la fase homogénea.

Descripción de la interfase líquido-vapor

Una situación de equilibrio termodinámico entre una fase líquida y otra vapor, no viene provocada por la presencia de un campo externo generador de la inhomogeneidad, sino por la espontánea separación en dos fases, macroscópicamente distinguibles, debido a la concurrencia de especiales condiciones termodinámicas. El estudio de este tipo de fenómenos puede por tanto hacerse fijando la condición $\phi(r) \approx 0$, en la que solo cabe matizar que la habitual presencia del campo gravitacional es comúnmente ignorada debido a su extremada debilidad. Además, este tipo de equilibrios puede ser descrito exclusivamente mediante una variación unidimensional a lo largo de un eje longitudinal (llamémosle z) que se muestra perpendicular al plano que forma la interfase. Ambas consideraciones, contribuirán a simplificar notablemente las ecuaciones de partida, de forma que la ec. 6.40 pasaría a ser

$$\begin{aligned} 2f_2[\rho(z)] \cdot \frac{d^2 \rho(z)}{dz^2} + 2 \frac{\partial f_2[\rho(z)]}{\partial z} \frac{d\rho(z)}{dz} - \frac{\partial f_0[\rho(z)]}{\partial \rho(z)} \\ - \frac{\partial f_2[\rho(z)]}{\partial \rho(z)} \cdot \left[\frac{d\rho(z)}{dz} \right]^2 + \mu = 0 \end{aligned} \quad (6.44)$$

y puesto que el segundo término en la ec. 6.44, también puede ponerse como

$$2 \frac{\partial f_2[\rho(z)]}{\partial z} \cdot \frac{d\rho(z)}{dz} = 2 \frac{\partial f_2[\rho(z)]}{\partial \rho(z)} \cdot \frac{d\rho(z)}{dz} \cdot \frac{d\rho(z)}{dz} = 2 \frac{\partial f_2[\rho(z)]}{\partial \rho(z)} \cdot \left[\frac{d\rho(z)}{dz} \right]^2 \quad (6.45)$$

se podrá simplificar hasta la forma final

$$2 f_2[\rho(z)] \cdot \frac{d^2 \rho(z)}{dz^2} + \frac{\partial f_2[\rho(z)]}{\partial \rho(z)} \cdot \left[\frac{d\rho(z)}{dz} \right]^2 - \frac{\partial f_0[\rho(z)]}{\partial \rho(z)} + \mu = 0 \quad (6.46)$$

Como ya hemos visto en la ec. 6.43, el coeficiente f_2 se puede relacionar con el segundo momento de la función de correlación directa, y si bien cabe esperar que este término ofrezca una dependencia explícita con la densidad y la temperatura del fluido homogéneo, también cabe argumentar que esta podría ser bastante suave, al menos en el exterior del núcleo duro molecular (*core*), de diámetro d . En efecto, dentro de una aproximación de alta temperatura o de interacción suave, la función de correlación directa podría ser expresada como

$$c(r) \simeq -\beta u(r) \quad r \geq d \quad (6.47)$$

y al sustituir en la ec. 6.43, tendremos

$$f_2(\rho_\infty) \simeq \frac{4\pi}{12} \frac{1}{\beta} \int_0^\infty r^4 c(r, \rho_\infty) dr \simeq -\frac{\pi}{3} \int_d^\infty r^4 u(r) dr = cte \quad (6.48)$$

es decir un valor aproximadamente constante que identificaremos con un parámetro m según

$$f_2(\rho_\infty) = \frac{m}{2} \quad \rightarrow \quad m = 2 f_2(\rho_\infty) = \frac{1}{6\beta} \int_0^\infty 4\pi r^4 c(r, \rho_\infty) dr \quad (6.49)$$

Este comportamiento de insensibilidad a la dependencia con la densidad, hará que la derivada de

$$\frac{\partial f_2[\rho(z)]}{\partial \rho(z)} \simeq \frac{\partial}{\partial \rho(z)} \left(\frac{m}{2} \right) \simeq 0 \quad (6.50)$$

sea aproximadamente nula y la ecuación diferencial se simplifique a

$$m \frac{d^2 \rho(z)}{dz^2} - \frac{\partial f_0[\rho(z)]}{\partial \rho(z)} + \mu = 0 \quad (6.51)$$

Para poder continuar la integración, debería ser conocida la dependencia del término f_0 con el perfil de densidad. La combinación de las ecs. 6.42 y 6.48 muestra que, al menos aproximadamente, se verifica

$$\left. \frac{\partial^2 f_0(\rho)}{\partial \rho^2} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_\infty} \simeq cte_1 \rightarrow \left. \frac{\partial f_0(\rho)}{\partial \rho} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_\infty} \simeq cte_1 \rho_\infty + cte_2 \quad (6.52)$$

e incluso

$$f_0(\rho) \simeq \frac{cte_1}{2} \rho_\infty^2 + cte_2 \rho_\infty + cte_3 \quad (6.53)$$

pero que en la práctica resulta ser de escasa utilidad. Para ofrecer algo más de luz sobre esta relación, cabe fijarse en la definición de la densidad de gran potencial que dimos en la ec. 6.20,

$$\omega[\rho(z)] = f[\rho(z)] - \mu \rho(z) \quad (6.54)$$

siendo evidente, tras algo de cálculo con relaciones termodinámicas básicas, que al reemplazar en el perfil de densidad de una fase homogénea, el término $\omega(\rho_\infty)$ coincide con menos la presión del sistema

$$\omega(\rho_\infty) = f_0(\rho_\infty) - \mu(\rho_\infty) \rho_\infty \equiv -P_\infty \quad (6.55)$$

Definimos ahora una función auxiliar $W[\rho(z)]$, semejante a la ec. 6.20, tal que

$$W[\rho(z)] = -f_0[\rho(z)] + \mu \rho(z) \equiv -\omega[\rho(z)] \quad (6.56)$$

que permitirá reexpresar fácilmente la ec. 6.51

$$m \frac{d^2 \rho(z)}{dz^2} - \frac{\partial W[\rho(z)]}{\partial \rho(z)} = 0 \rightarrow m \frac{d^2 \rho(z)}{dz^2} + \frac{\partial \omega[\rho(z)]}{\partial \rho(z)} = 0 \quad (6.57)$$

y que también verifica de forma natural la doble condición de contorno

$$\left. \begin{array}{l} \text{Líquido: } \lim_{z \rightarrow -\infty} W[\rho(z)] = W(\rho_L) = -\omega(\rho_L) = -f_0(\rho_L) + \mu \rho_L = P_L \\ \text{Gas: } \lim_{z \rightarrow +\infty} W[\rho(z)] = W(\rho_G) = -\omega(\rho_G) = -f_0(\rho_G) + \mu \rho_G = P_G \end{array} \right\} P_L = P_G \equiv P_\infty \quad (6.58)$$

Si bien la forma exacta de la función $W[\rho(z)]$ es esencialmente desconocida, el análisis de su comportamiento en situaciones próximas a la homogeneidad, muestra la existencia de un doble mínimo, situados precisamente a las densidades de coexistencia ρ_L y ρ_G de ambas fases homogéneas, y una suave región de interpolación entre ambos, tal como se observa genéricamente en la Fig. 6.2

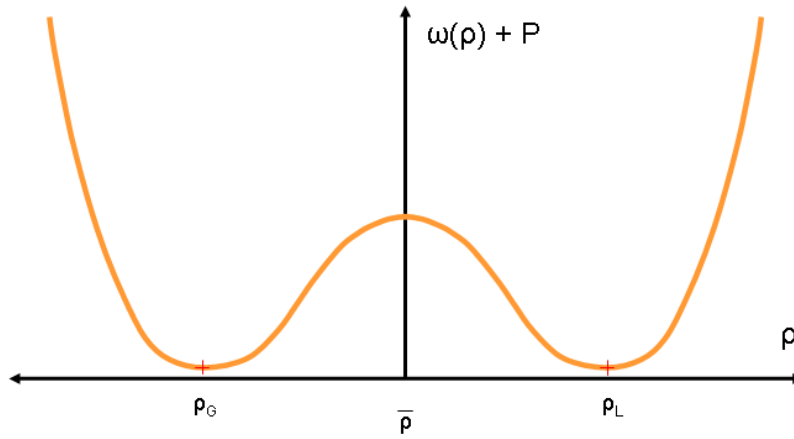


Figura 6.2: Habito simplificado de la funcional $W[\rho]$, relacionada con la densidad de gran potencial, evolucionando con la densidad a lo largo de la curva de coexistencia líquido-vapor y mostrando la presencia de dos mínimos, que tienden a ser simétricos, a medida que nos acercamos al punto crítico del fluido.

Una forma aproximada, pero muy razonable, de describir este hábito, podría ser su equiparación a una simple parametrización empírica en forma de cuartica o doble parábola

$$W[\rho(z)] = \frac{C}{2} [\rho(z) - \rho_L]^2 [\rho(z) - \rho_G]^2 - P_\infty \quad (6.59)$$

la cual podría describir plausiblemente el comportamiento del sistema inhomogéneo, al menos en las cercanías del punto crítico [Iwamatsu, 1993; Rowlinson y Widom, 2003; Hansen y McDonald, 2006; Hansen, 2003]. Esta estrategia de complementar el modelo básico de gradiente cuadrado con una aproximación como la descrita para la función W , que define indirectamente la densidad de energía libre, es a menudo conocida como *modelo de doble parábola*, el cual ha dado lugar a varias posibilidades de formulación, a las cuales nos referiremos con posterioridad.

En la expresión de la ec. 6.59, los términos C y P_∞ deberían ser parámetros dependientes de la temperatura. La ventaja de trabajar con esta parametrización es que resulta inmediato comprobar que

la ec. 6.57, puede identificarse con

$$\frac{\partial W[\rho(z)]}{\partial \rho(z)} = C [\rho(z) - \rho_L] [\rho(z) - \rho_G]^2 + C [\rho(z) - \rho_L]^2 [\rho(z) - \rho_G] \quad (6.60)$$

$$\frac{m}{C} \frac{\partial^2 \rho(z)}{\partial z^2} = [\rho(z) - \rho_L] [\rho(z) - \rho_G]^2 + [\rho(z) - \rho_L]^2 [\rho(z) - \rho_G] \quad (6.61)$$

cuya solución general a esta ecuación diferencial será de la forma

$$z = \left(\frac{m}{C} \right)^{1/2} \int_{\rho(0)}^{\rho(z)} \frac{d\rho}{(\rho - \rho_L)(\rho - \rho_G)} \quad (6.62)$$

$$z = \xi \operatorname{Ln} \frac{[\rho(z) - \rho_L] [\rho(0) - \rho_G]}{[\rho(z) - \rho_G] [\rho(0) - \rho_L]} \quad (6.63)$$

donde el parámetro ξ definido como

$$\xi = \left(\frac{m}{C} \right)^{1/2} \frac{1}{(\rho_L - \rho_G)} \quad (6.64)$$

actúa como una longitud característica, relacionada con la anchura de la interfase líquido-vapor. Aun así el tamaño o anchura de la interfase no queda unívocamente definida, y se necesita alguna condición complementaria. Por ejemplo, una elección arbitraria, pero sin duda razonable, puede ser admitir que en el punto central del sistema, la relación de densidades sea

$$z=0 \rightarrow \rho(0) = \frac{1}{2}(\rho_L + \rho_G) \quad (6.65)$$

lo que se traduciría en que el argumento del logaritmo en la ec. 6.63, pasaría ser

$$\frac{[\rho(z) - \rho_L] [\rho(0) - \rho_G]}{[\rho(z) - \rho_G] [\rho(0) - \rho_L]} = \frac{\rho(z) - \rho_L}{\rho_G - \rho(z)} \quad (6.66)$$

Despejando el valor de $\rho(z)$ por simple inversión de la ec. 6.63 llegamos a

$$\frac{\rho(z) - \rho_L}{\rho_G - \rho(z)} = e^{z/\xi} \quad (6.67)$$

para tras un proceso de cálculo algo prolijo, obtener la solución final del modelo de gradiente cuadrado

$$\rho(z) = \frac{1}{2}(\rho_L + \rho_G) - \frac{1}{2}(\rho_L - \rho_G) \tanh\left(\frac{z}{2\xi}\right) \quad (6.68)$$

El resultado es un perfil de densidad antisimétrico con respecto al punto medio $z=0$, consecuencia lógica de haber considerado solamente términos simétricos en la funcional del gran potencial y de despreciar la dependencia no lineal con la densidad en el término f_{20} . El comportamiento asintótico de la solución es

$$\begin{aligned} \lim_{z \rightarrow -\infty} \rho(z) &= \rho_L \\ \lim_{z \rightarrow 0} \rho(z) &= \frac{1}{2}(\rho_L + \rho_G) \\ \lim_{z \rightarrow +\infty} \rho(z) &= \rho_G \end{aligned} \quad (6.69)$$

Obsérvese en cualquier caso que el parámetro ξ de las ecs. 6.64 y 6.68, no está completamente definido. Si bien en la ec. 6.49 se aportó una definición aproximada para el término m (supuesto constante), que se relaciona con la integral de la función de correlación directa de la fase homogénea, ni siquiera esto puede resolver completamente la situación, ya que la teoría no permite distinguir sobre cual de las dos fases homogéneas, líquido y vapor, debe aplicarse el cálculo. Puede ser razonable argumentar la utilización de algún tipo de promedio entre ambas, pero aun queda pendiente la identificación de la constante C en la ec. 6.64.

En cualquier caso, como más adelante tendremos ocasión de comprobar, el perfil de densidad experimental observado en fluidos con potencial realista, muestra una mayor verticalidad en el tramo líquido y algo mas de suavidad en el descenso del tramo gaseoso, que el mostrado por una solución de tipo tangente hiperbólica, la cual, recordemos, tiene dos ramas idénticas aunque antisimétricas.

6.3 Nuevo modelo de funcional con referencia local a la densidad

Como alternativa para la descripción teórica de sistemas inhomogéneos mediante la utilización de funcionales de energía libre aproximadas, nos proponemos hacer uso de una estrategia alternativa, basada en un formalismo teórico más robusto, tal es la relación existente entre la densidad de energía libre y las funciones de correlación, a la cual ya hicimos una primera referencia en las ecs. 6.42 y 6.43. Esta vía ha sido ya ensayada por diversos autores [Tang y Wu, 2004; Tang, 2005, Bykov y Zeng, 1999; Zhou, 2002_] para describir múltiples aspectos de los fluidos inhomogéneos. En nuestro caso, estableceremos las bases para definir un desarrollo formalmente exacto (dentro de su alcance) de la densidad de energía libre, en el cual se acepta como sistema de referencia las propiedades de un sistema de referencia homogéneo equivalente. Este modelo, al que denominaremos *Aproximación de Referencia Local a la Densidad (LRDA)*, es en principio aplicable a formas arbitrarias de potencial intermolecular, y nosotros lo particularizaremos al potencial de Kihara.

6.3.1 Condición extremal del gran potencial

La densidad de gran potencial que describe un sistema inhomogéneo, en su forma más general, de acuerdo con las ecs. 6.20 y 6.24, estará dada por

$$\Omega = \int \omega[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \rightarrow \omega[\rho(\vec{r})] = f_{id}[\rho(\vec{r})] + f_{ex}[\rho(\vec{r})] - \rho(\vec{r}) [\mu_{id} + \mu_{ex} - \phi(\vec{r})] \quad (6.70)$$

El proceso de extremalización a través de la ecuación de Euler-Lagrange, ec. 6.22, asumiendo tácitamente que $\omega[\rho(r)]$ solo mostrará dependencia explícita con la densidad $\rho(r)$ y con su gradiente, conduce a

$$-\vec{\nabla} \frac{\partial \omega[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla} \rho(\vec{r})]}{\partial \vec{\nabla} \rho(\vec{r})} + \frac{\partial \omega[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla} \rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = 0 \quad (6.71)$$

La contribución ideal a la densidad de energía libre, sabemos a través de la ec. 6.10, que corresponde a

$$f_{id}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{\beta} \rho(\vec{r}) \left\{ \text{Ln}[\Lambda^3 \rho(\vec{r})] - 1 \right\} \quad (6.72)$$

y tiene por derivadas funcionales

$$\frac{\partial f_{id}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = \frac{\partial}{\partial \rho(\vec{r})} \frac{\rho(\vec{r})}{\beta} \left\{ \text{Ln}[\Lambda^3 \rho(\vec{r})] - 1 \right\} = \frac{1}{\beta} \text{Ln}[\Lambda^3 \rho(\vec{r})] \quad (6.73)$$

Para la contribución de exceso, que es esencialmente desconocida, asumiremos de momento una simple dependencia con la densidad $\rho(r)$, de forma que se anula el término relacionado con la derivada del gradiente, y la ec. 6.71 puede ser escrita como

$$-\frac{\partial f_{ex}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} - \frac{1}{\beta} \text{Ln}[\Lambda^3 \rho(\vec{r})] + (\mu_{id} + \mu_{ex}) - \phi(\vec{r}) = 0 \quad (6.74)$$

Obsérvese en cualquier caso que la solución obtenida en la ec.6.74, es exacta pero incompleta, puesto que se necesita una relación de cierre para la contribución de exceso, que en principio no es conocida de forma exacta. Aun así, pueden plantearse algunas aproximaciones plausibles, tal como analizaremos a continuación.

6.3.2 Desarrollo en serie local de las funciones de correlación

Resulta bien conocido a través de la teoría de funcionales termodinámicas [*Hansen y McDonald, 2006*] que la derivada funcional de f_{ex} con respecto a $\rho(r)$ coincide con la definición de la función de correlación directa de primer orden o correlación singlete $C^{(1)}$, según

$$C^{(1)}(r) = -\beta \frac{\delta f_{ex}}{\delta \rho(r)} \quad (6.75)$$

que nos permitiría una expresión más compacta de la ec. 6.74

$$C^{(1)}[\vec{r}, \rho(\vec{r})] - \text{Ln}[\Lambda^3 \rho(\vec{r})] + \beta (\mu_{id} + \mu_{ex}) - \beta \phi(\vec{r}) = 0 \quad (6.76)$$

Siguiendo la jerarquía establecida para las funciones de correlación, la correspondiente a orden dos será

$$C^{(2)}(r, r') = \frac{\delta C^{(1)}(r)}{\delta \rho(r')} = -\beta \frac{\delta^2 f_{ex}}{\delta \rho(r) \delta \rho(r')} \quad (6.77)$$

expresión estrechamente relacionada con la ecuación de Ornstein-Zernike. La ec. 6.77 constituye también una forma alternativa de obtener $C^{(1)}(r)$, ya que por integración formal de la misma, desde algún perfil de densidad de referencia $\rho_{ref}(r)$ al perfil de densidad actual, se obtiene

$$C_{inhom}^{(1)}(\vec{r}, [\rho(\vec{r})]) = C_{inhom}^{(1)}(\vec{r}, [\rho_{ref}(\vec{r})]) + \int C_{inhom}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}', [\rho(\vec{r}')]) \delta \rho(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (6.78)$$

en la que

$$\delta \rho(\vec{r}') = \rho(\vec{r}') - \rho_{ref}(\vec{r}') \quad (6.79)$$

La ec. 6.78 proporciona una herramienta poderosa para la predicción de perfiles de densidad en numerosos problemas inhomogéneos, tales como la presencia de una pared sólida, o incluso de una estructura cristalina, así como el equilibrio de fases o la nucleación de burbujas [Evans, 1992]. La razón de este éxito es que es capaz de predecir, con razonable exactitud, detalles moleculares finos, como las oscilaciones características que se generan en las proximidades de la inhomogeneidad, gracias a la incorporación de las correlaciones directas. Es formalmente exacta, si bien de utilidad moderada, ya que desconocemos la funcionalidad concreta que toman los términos $C^{(1)}$ y $C^{(2)}$. Sin embargo, aun podemos avanzar bastante más, considerando una visión aproximada del problema, en la que se admiten tres condicionantes que desarrollaremos a continuación:

>> *Consideración 1:* En primer lugar, cabe pensar que para la mayoría de los problemas inhomogéneos que se plantean, el perfil de densidad tiene un cambio abrupto y muy estrecho en la región central de la interfase. Eso podría significar que podemos acercarnos a distancias que pertenecen típicamente al interior de la interfase sin que el perfil de densidad difiera demasiado de la situación homogénea fuera de la interfase. En este sentido, podría resultar razonable, y desde luego operativamente simple, considerar que el perfil de referencia coincide con alguna de las densidades de las fases homogéneas

$$\rho_{ref}(\vec{r}) \equiv \rho_{\infty} = cte \quad (6.80)$$

e incluso que este se mantiene razonablemente pequeño en todo el intervalo

$$\delta \rho(\vec{r}') = \rho(\vec{r}') - \rho_{\infty} \simeq 0 \quad (6.81)$$

>> *Consideración 2:* En segundo lugar, para las funciones de correlación $C^{(1)}$ y $C^{(2)}$, que deberían ser obtenidas de la ecuación de Ornstein-Zernike [Hansen y MacDonald, 2006; Hansen, 2008] con una adecuada relación de cierre y resuelta con las complejas condiciones de asimetría posicional que requiere el problema inhomogéneo, cabe la posibilidad de aproximarlas mediante las correspondientes funciones de correlación en el sistema homogéneo, con tan solo efectuar el reemplazo de la densidad del bulk homogénea (constante) por el perfil de densidad inhomogéneo, de forma que tengamos

$$C_{\text{inhom}}^{(1)}(\vec{r}, [\rho(\vec{r}')]) \approx C_{\text{hom}}^{(1)}(\vec{r}, [\rho(\vec{r}')]) \approx C_{\text{hom}}^{(1)}(\vec{r}, [\rho_{\text{ref}}(\vec{r}')]) \quad (6.82)$$

$$C_{\text{inhom}}^{(2)}(\vec{r}, [\rho(\vec{r}')]) \approx C_{\text{hom}}^{(2)}(\vec{r}, [\rho(\vec{r}')]) \approx C_{\text{hom}}^{(2)}(\vec{r}, [\rho_{\text{ref}}(\vec{r}')]) \quad (6.83)$$

>> *Consideración 3:* Es altamente conveniente, simplificar el carácter no local de la funcional en la ec. 6.78, dependiente de la coordenada $|\vec{r}' - \vec{r}|$, es decir de las correlaciones simultáneas entre dos partículas. Para ella recurriremos a un desarrollo en serie de Taylor del perfil de densidad, en potencias de \vec{r}' , tomando centro su valor en \vec{r} . De manera simbólica, el desarrollo tridimensional puede expresarse

$$\rho(\vec{r}') = \rho(\vec{r}') \Big|_{\vec{r}'=\vec{r}} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i!} \nabla_{\vec{r}'}^{(i)} \rho(\vec{r}') \Big|_{\vec{r}'=\vec{r}} (\vec{r}' - \vec{r})^i \quad (6.84)$$

Teniendo en cuenta los dos primeros condiciones impuestas, la jerarquía de la ec. 6.78, puede expresarse como

$$C_{\text{inhom}}^{(1)}(\vec{r}, [\rho(\vec{r}')]) \approx C_{\text{hom}}^{(1)}(\vec{r}, [\rho_{\infty}]) + \int C_{\text{hom}}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}', [\rho_{\infty}]) [\rho(\vec{r}') - \rho_{\infty}] d\vec{r}' \quad (6.85)$$

En la que para la densidad asintótica del bulk homogéneo ρ_{∞} puede elegirse indistintamente la correspondiente al líquido o al vapor. Tan solo la consideración práctica de que la fase vapor podría responder a una ecuación de estado más sencilla, podría inclinar la elección hacia $\rho_{\infty} = \rho_G$. Otras alternativas son posibles, aunque considerablemente más complejas. Por ejemplo, un sistema de referencia con una mezcla ponderada de la densidad asintótica y la densidad del sistema inhomogéneo, ha sido planteado por [Zhou, 2002], dando lugar a una ecuación integral no analítica. Cualquier otra función lineal o de estructura más compleja, que reproduzca el comportamiento del perfil de densidad dentro de la interfase, también podría ser en principio considerada.

A continuación, basándonos en el desarrollo de la ec. 6.84, que podría ser explicitado en sus primeros términos, tal que

$$\begin{aligned}\rho(\vec{r}') = \rho(\vec{r}) &+ \left[\vec{\nabla}_{\vec{r}} \rho(\vec{r}) \right] (\vec{r}' - \vec{r}) + \frac{1}{2} \left[\nabla_{\vec{r}}^{(2)} \rho(\vec{r}) \right] (\vec{r}' - \vec{r})^2 \\ &+ \frac{1}{6} \left[\vec{\nabla}_{\vec{r}}^{(3)} \rho(\vec{r}) \right] (\vec{r}' - \vec{r})^3 + \frac{1}{24} \left[\nabla_{\vec{r}}^{(4)} \rho(\vec{r}) \right] (\vec{r}' - \vec{r})^4 + \dots\end{aligned}\quad (6.86)$$

y tras recordar que la función de correlación de segundo orden en el bulk de un fluido, es una función par del término de la distancia $|\vec{r}' - \vec{r}|$, bastará con que retengamos en el anterior desarrollo, solo los términos pares

$$\rho(\vec{r}') = \rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \left[\nabla_{\vec{r}}^{(2)} \rho(\vec{r}) \right] (\vec{r}' - \vec{r})^2 + \frac{1}{24} \left[\nabla_{\vec{r}}^{(4)} \rho(\vec{r}) \right] (\vec{r}' - \vec{r})^4 + \dots \quad (6.87)$$

de forma que al sustituir en la ec. 6.81, esta corresponda a

$$\delta\rho(\vec{r}') = \left[\rho(\vec{r}') - \rho_{\infty} \right] = \rho(\vec{r}) - \rho_{\infty} + \frac{1}{2} \left[\nabla^2 \rho(\vec{r}) \right] (\vec{r}' - \vec{r})^2 + \dots \quad (6.88)$$

en la que toda las contribuciones no locales han quedado reducidas a términos polinómicos. Tras sustituir en la ec. 6.85

$$\begin{aligned}C_{\text{inhom}}^{(1)}(\vec{r}, [\rho(\vec{r})]) &= C_{\text{hom}}^{(1)}(\vec{r}, \rho_{\infty}) \\ &+ \int C_{\text{hom}}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}', \rho_{\infty}) \left[\rho(\vec{r}) - \rho_{\infty} + \frac{1}{2} \nabla^2 \rho(\vec{r}) (\vec{r}' - \vec{r})^2 + \dots \right] d\vec{r}'\end{aligned}\quad (6.89)$$

y extraer los términos en r , no afectados por la variable de integración

$$\begin{aligned}C_{\text{inhom}}^{(1)}(\vec{r}, [\rho(\vec{r})]) &= C_{\text{hom}}^{(1)}(\vec{r}, \rho_{\infty}) + \left[\rho(\vec{r}) - \rho_{\infty} \right] \int C_{\text{hom}}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}', \rho_{\infty}) d\vec{r}' \\ &+ \frac{1}{2} \nabla^2 \rho(\vec{r}) \int (\vec{r}' - \vec{r})^2 C_{\text{hom}}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}', \rho_{\infty}) d\vec{r}' + \dots\end{aligned}\quad (6.90)$$

Cabe apuntar que, si bien el desarrollo en serie de la densidad, debe ser planteado inicialmente con infinitos términos, en la práctica, la definición de momentos de diferentes ordenes sobre la función de correlación, tiene algunas limitaciones. En efecto, si continuamos el desarrollo en serie de la ec. 6.90, reteniendo todos los términos pares, tendríamos

$$C_{\text{inhom}}^{(1)}(\vec{r}, [\rho(\vec{r})]) = C_{\text{hom}}^{(1)}(\vec{r}, \rho_{\infty}) + [\rho(\vec{r}) - \rho_{\infty}] \int C_{\text{hom}}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}', \rho_{\infty}) d\vec{r}' + \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{(2\nu)!} \nabla^{2\nu} \rho(\vec{r}) \int s^{2\nu} C_{\text{hom}}^{(2)}(s, \rho_{\infty}) d\vec{s} \quad (6.91)$$

pero como vimos en la ec. 6.47, la función de correlación par, es asintóticamente coincidente con el potencial intermolecular, y para ciertos valores del exponente atractivo (m), las integrales solo pueden ser convergentes en el intervalo $[0, \infty]$ si la potencia total de la distancia en el integrando, tomas valores negativos

$$\int s^{2\nu} s^{-m} d\vec{s} = 4\pi \int_0^{\infty} s^{2\nu} s^{-m} s^2 ds \rightarrow 2\nu - m + 2 < 0 \rightarrow \nu < \frac{1}{2}(m - 2) \quad (6.92)$$

Para el caso habitual de un potencial de Lennard-Jones, $m = 6$, y por tanto $\nu_{\text{max}} < 2$ ($\nu = 1$). Ni siquiera el siguiente término de la serie ($\nu = 2$), puede ser planteado. Como reflexión complementaria, cabe indicar que esta serie sí podría ser definida con infinitos términos si el potencial par no tuviera un alcance infinito, es decir, que se tratara de un potencial truncado.

Para evidenciar más fácilmente la simetría esférica en el bulk, conviene ahora explicitar el desarrollo en coordenadas cartesianas. Si bien un desarrollo de Taylor de segundo orden en coordenadas cartesianas para una funcional arbitraria de 3 variables, puede ponerse como

$$\begin{aligned} f(x, y, z) = & f(a, b, c) + f_x(a, b, c)(x - a) + f_y(a, b, c)(y - b) + f_z(a, b, c)(z - c) \\ & + \frac{1}{2} [f_{xx}(a, b, c)(x - a)^2 + f_{yy}(a, b, c)(y - b)^2 + f_{zz}(a, b, c)(z - c)^2 \\ & + 2f_{xy}(a, b, c)(x - a)(y - b) + 2f_{xz}(a, b, c)(x - a)(z - c) \\ & + 2f_{yz}(a, b, c)(y - b)(z - c)] + \dots \end{aligned} \quad (6.93)$$

puede también demostrarse que, al aplicar el desarrollo sobre funciones homogéneas, de carácter isotrópico, todos los términos cartesianos cruzados se anulan. De esta forma, el laplaciano de la ec. 6.87, debe escribirse como

$$\rho(x', y', z') \approx \rho(x, y, z) + \frac{1}{2} \left[(x' - x)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + (y' - y)^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} + (z' - z)^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \rho(x, y, z) \quad (6.94)$$

y una vez sustituido en el desarrollo de la función de correlación singlete, ec. 6.91, proporciona

$$\begin{aligned}
C_{\text{inhom}}^{(1)}(\vec{r}, [\rho(\vec{r})]) &= C_{\text{hom}}^{(1)}(\vec{r}, \rho_{\infty}) + [\rho(x, y, z) - \rho_{\infty}] \int C_{\text{hom}}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}', \rho_{\infty}) d\vec{r}' \\
&+ \frac{1}{2} \int \left[(x' - x)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + (y' - y)^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} + (z' - z)^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \\
&\rho(x, y, z) C_{\text{hom}}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}', \rho_{\infty}) d\vec{r}'
\end{aligned} \tag{6.95}$$

Consideremos ahora aisladamente la segunda integral de esta última expresión

$$I = \int \left[(x' - x)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + (y' - y)^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} + (z' - z)^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \rho(x, y, z) C_{\text{hom}}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}', \rho_{\infty}) d\vec{r}' \tag{6.96}$$

y tras recordar que la función de correlación homogénea par, solo depende del módulo de separación entre las dos posiciones r y r' , para simplificar la notación, conviene definir el cambio de variable

$$\vec{s} = \vec{r}' - \vec{r} \quad \rightarrow \quad d\vec{s} = d\vec{r}' = dx' dy' dz' \tag{6.97}$$

tal que

$$s^2 = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 \quad \rightarrow \quad s_x^2 = (x' - x)^2 \quad s_y^2 = (y' - y)^2 \quad s_z^2 = (z' - z)^2 \tag{6.98}$$

De esta forma, la integral de la ec. 6.96, se puede redefinir como

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} C_{\text{hom}}(s) \left[s_x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + s_y^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} + s_z^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \rho(x, y, z) dx' dy' dz' \tag{6.99}$$

y al tratarse de funciones homogéneas, debe cumplirse también que la integral sobre cualquiera de las variables, sea idéntica

$$s_x^2 = s_y^2 = s_z^2 \quad \rightarrow \quad s^2 = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 = 3s_x^2 \quad \rightarrow \quad s_x^2 = s_y^2 = s_z^2 = \frac{1}{3}s^2 \tag{6.100}$$

tal que la ec. 6.99, sea equivalente a

$$\begin{aligned}
I &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, y, z) \frac{1}{3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} s^2 C_{\text{hom}}(s) dx' dy' dz' \\
&+ \frac{\partial^2}{\partial y^2} \rho(x, y, z) \frac{1}{3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} s^2 C_{\text{hom}}(s) dx' dy' dz' \\
&+ \frac{\partial^2}{\partial z^2} \rho(x, y, z) \frac{1}{3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} s^2 C_{\text{hom}}(s) dx' dy' dz'
\end{aligned} \tag{6.101}$$

o bien

$$I = \frac{1}{3} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, y, z) + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \rho(x, y, z) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \rho(x, y, z) \right] \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} s^2 C_{\text{hom}}(s) dx' dy' dz' \tag{6.102}$$

$$I = \frac{1}{3} \nabla_r^2 \rho(r) \int_V s^2 C_{\text{hom}}(s) d\vec{s} = \frac{1}{3} \nabla_r^2 \rho(r) \int_0^\infty s^2 C_{\text{hom}}(s) 4\pi s^2 ds \tag{6.103}$$

Sustituyendo de nuevo la ec. 6.103 en la ec. 6.95, obtendremos

$$\begin{aligned}
C_{\text{inhom}}^{(1)}(\vec{r}, [\rho(\vec{r})]) &= C_{\text{hom}}^{(1)}(\vec{r}, \rho_\infty) + [\rho(r) - \rho_\infty] \int C_{\text{hom}}^{(2)}(s, \rho_\infty) d\vec{s} \\
&+ \frac{1}{6} \nabla^2 \rho(r) \int s^2 C_{\text{hom}}^{(2)}(s, \rho_\infty) d\vec{s}
\end{aligned} \tag{6.104}$$

6.3.3 Ecuación diferencial para el modelo LRDA

Procederemos a continuación a una reordenación de los términos del desarrollo sobre la función de correlación singlete, de forma que pueda ser finalmente expresado como una ecuación diferencial. En primer lugar observamos la presencia en la ec. 6.104 de dos integrales de momentos sobre la función de correlación par. Definimos así un término general

$$M_j = \int s^{2+j} C_{\text{hom}}^{(2)}(\vec{s}, \rho_\infty) d\vec{s} = 4\pi \int_0^\infty r^{2+j} c(r, \rho_\infty) dr \tag{6.105}$$

donde hemos utilizado la notación más habitual $c(r)$, para la función de correlación de orden par homogénea. No resulta difícil darse cuenta de que la primera integral de la ec. 6.104, está relacionada con la compresibilidad isoterma (κ) de un fluido homogéneo [McQuarrie, 2000]

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \rightarrow \frac{\beta}{\rho_\infty \kappa} = \beta \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = 1 - \rho_\infty \int c(r, \rho_\infty) d\vec{r} \quad (6.106)$$

de forma que

$$\mathbb{C}_0 = \int C_{\text{hom}}^{(2)}(\vec{s}, \rho_\infty) d\vec{s} = 4\pi \int_0^\infty r^2 c(r, \rho_\infty) dr = \frac{1}{\rho_\infty} \left(1 - \frac{\beta}{\rho_\infty \kappa} \right) = M_0 \quad (6.107)$$

La segunda integral en la ec. 6.104 es proporcional al momento de orden dos de la función de correlación par, para la que cabe definir el término

$$\mathbb{C}_2 = \frac{1}{6} \int s^2 C_{\text{hom}}^{(2)}(\vec{s}, \rho_\infty) d\vec{s} = \frac{4\pi}{6} \int_0^\infty r^4 c(r, \rho_\infty) dr = \frac{M_2}{6} \quad (6.108)$$

que se identifica inmediatamente con el parámetro m de la SGA, ec. 6.49, según la relación

$$\mathbb{C}_2 = \beta m \quad (6.109)$$

y nos permiten poner la ec. 6.104, como

$$C_{\text{inhom}}^{(1)}(\vec{r}, [\rho(\vec{r})]) = C_{\text{hom}}^{(1)}(\vec{r}, \rho_\infty) + \mathbb{C}_0 [\rho(\vec{r}) - \rho_\infty] + \mathbb{C}_2 \nabla^2 \rho(\vec{r}) + \dots \quad (6.110)$$

A partir de la condición general de extremo, establecida en la ec. 6.31, al sustituir la función de Sustituyendo ahora este desarrollo para la función de correlación singlete en la condición extremal, ec. 6.76, podemos obtener

$$C_{\text{hom}}^{(1)}(\vec{r}, \rho_\infty) + \mathbb{C}_0 [\rho(\vec{r}) - \rho_\infty] + \mathbb{C}_2 \nabla^2 \rho(\vec{r}) - \text{Ln}[\Lambda^3 \rho(\vec{r})] + \beta(\mu_{id} + \mu_{ex}) - \beta \phi(\vec{r}) \approx 0 \quad (6.111)$$

y a continuación tener en cuenta las expresiones equivalentes de las dos contribuciones del potencial químico

$$\beta \mu_{id} = \text{Ln}(\Lambda^3 \rho_\infty) \quad \beta \mu_{ex} = -C^{(1)}(\vec{r}, \rho_\infty) \quad (6.112)$$

de donde, tras sustituir, tendremos

$$C_{\text{hom}}^{(1)}(\vec{r}, \rho_{\infty}) + \mathbb{C}_0 [\rho(\vec{r}) - \rho_{\infty}] + \mathbb{C}_2 \nabla^2 \rho(\vec{r}) - L n \left[\frac{\rho(\vec{r})}{\rho_{\infty}} \right] - C^{(1)}(\vec{r}, \rho_{\infty}) - \beta \phi(\vec{r}) \simeq 0 \quad (6.113)$$

y despejando, aunque no explicitando definitivamente, el perfil de densidad

$$\frac{\rho(\vec{r})}{\rho_{\infty}} \simeq \exp \left\{ \mathbb{C}_0 [\rho(\vec{r}) - \rho_{\infty}] + \mathbb{C}_2 \nabla^2 \rho(\vec{r}) - \beta \phi(\vec{r}) \right\} \quad (6.114)$$

o lo que es equivalente

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\infty} \exp \left\{ C^{(1)}[\vec{r}, \rho(\vec{r})] - C^{(1)}(\vec{r}, \rho_{\infty}) - \beta \phi(\vec{r}) \right\} \quad (6.115)$$

Finalmente, para algunas aplicaciones, cabe considerar que podría ser suficiente una forma linealizada de la ec. 6.115, admitiendo tácitamente que el argumento de la exponencial es suficientemente pequeño. Tendríamos así

$$\rho(\vec{r}) \simeq \rho_{\infty} \left\{ 1 + \mathbb{C}_0 [\rho(\vec{r}) - \rho_{\infty}] + \mathbb{C}_2 \nabla^2 \rho(\vec{r}) - \beta \phi(\vec{r}) \right\} \quad (6.116)$$

Podemos continuar igualmente con la transformación de la ec. 6.116, para lo cual definimos una función auxiliar $\theta(r)$ o perfil de densidad desplazado

$$\theta(\vec{r}) \simeq \rho(\vec{r}) - \rho_{\infty} \quad (6.117)$$

de forma que podamos establecer la ecuación diferencial

$$\theta(\vec{r}) \simeq \rho_{\infty} \mathbb{C}_0 \theta(\vec{r}) + \rho_{\infty} \mathbb{C}_2 \nabla^2 \theta(\vec{r}) - \rho_{\infty} \beta \phi(\vec{r}) \quad (6.118)$$

$$\nabla^2 \theta(\vec{r}) - \frac{\rho_{\infty} \beta}{\rho_{\infty} \mathbb{C}_2} \phi(\vec{r}) \simeq \frac{(1 - \rho_{\infty} \mathbb{C}_0)}{\rho_{\infty} \mathbb{C}_2} \theta(\vec{r}) \quad (6.119)$$

$$\nabla^2 \theta(\vec{r}) - b^2 \theta(\vec{r}) - \frac{\rho_{\infty} \beta}{\rho_{\infty} \mathbb{C}_2} \phi(\vec{r}) \simeq 0 \quad (6.120)$$

donde hemos definido el parámetro b , y su inversa ξ , que se comporta como una longitud de

correlación de la inhomogeneidad o anchura de la interfase

$$b^2 = \frac{1}{\xi^2} = \frac{(1 - \rho_\infty \mathbb{C}_0)}{\rho_\infty \mathbb{C}_2} = \frac{\beta}{\kappa \rho_\infty^2 \mathbb{C}_2} \quad \rightarrow \quad b = \sqrt{\frac{(1 - \rho_\infty \mathbb{C}_0)}{\rho_\infty \mathbb{C}_2}} \quad (6.121)$$

La solución de esta ecuación, en principio dentro de los límites de validez de las aproximaciones realizadas, podría escribir el perfil de densidad de equilibrio para un fluido inhomogéneo. Más aún, no existe ninguna restricción para que pueda ser aplicada a sistemas con diferente dimensionalidad y condiciones de contorno. En el caso particular de los equilibrios de fase, en el que el campo externo $\phi(\vec{r})$ es nulo o despreciable, la ec. 6.120 se convierte en una ecuación de tipo Helmholtz homogénea [Nagle, Saff y Snider, 2011; Borrelli, y Coleman, 2002; Tjonov y Samarsky, 1980]

$$\nabla^2 \theta(\vec{r}) - b^2 \theta(\vec{r}) = 0 \quad (6.122)$$

resoluble de forma exacta y analítica en diversos sistemas de coordenadas. A continuación procederemos a explicitar las soluciones en algunos casos de interés.

6.3.4 Soluciones unidimensionales a la ecuación diferencial para el perfil de densidad de un equilibrio líquido-vapor

Consideremos una celda prismática recta, sin influencia apreciable de la gravedad, con regiones de líquido y gas delimitadas y en equilibrio termodinámico, tal y como se esquematiza en la Fig 6.1. En un sistema de tales características, se formará espontáneamente una región inhomogénea de interfase, que será, en promedio, completamente plana y perpendicular al eje longitudinal de la celda (z), el cual puede ser elegido como variable de posición del sistema. Resulta evidente que el sistema es completamente homogéneo en las direcciones de los ejes X e Y , pero será inhomogéneo en la dirección Z . El perfil de densidad unidimensional que se genera puede ser descrito por el modelo de desarrollo local que acabamos de presentar en los apartados anteriores. De esta forma, la ecuación diferencial ec. 6.122, puede ser escrita como

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \theta(x, y, z) - b^2 \theta(x, y, z) = 0 \quad (6.123)$$

y ensayando una factorización de la forma

$$\theta(x, y, z) = X(x) Y(y) Z(z) \quad (6.124)$$

tendremos

$$\frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{Y(y)} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + \frac{1}{Z(z)} \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} - (b_x^2 + b_y^2 + b_z^2) = 0 \quad (6.125)$$

y puesto que asumimos que las variaciones a lo largo de los ejes X e Y , son nulas, como corresponde a un fluido uniforme

$$\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = 0 \quad \rightarrow \quad b_x^2 = 0 \quad (6.126)$$

$$\frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} = 0 \quad \rightarrow \quad b_y^2 = 0$$

la ecuación diferencial queda reducida a

$$\frac{d^2 \theta(z)}{dz^2} - b^2 \theta(z) = 0 \quad \theta(z) = \rho(z) - \rho_\infty \quad (6.127)$$

cuya solución más general a esta ecuación diferencial es [Spiegel, 2005]

$$\theta(z) = C_1 e^{-bz} + C_2 e^{bz} \quad \forall b > 0 \quad b \in \mathbb{R} \quad (6.128)$$

En nuestro caso debe ser aplicada a cada una de las fases homogéneas

$$\theta(z) = \begin{cases} LIQ: & z < z_0 \rightarrow C_1 e^{-b_L z} + C_2 e^{b_L z} \\ GAS: & z > z_0 \rightarrow C_3 e^{-b_G z} + C_4 e^{b_G z} \end{cases} \quad (6.129)$$

y naturalmente, esta solución general debe ser coherente con los límites asintóticos homogéneos. En consonancia con el esquema presentado en la celda de la Fig 6.1, se debe cumplir

$$LIQ: \quad \lim_{\rho \rightarrow -\infty} \rho(z) = \lim_{\rho \rightarrow -\infty} [\rho_L + C_1 e^{-b_L z} + C_2 e^{b_L z}] = \rho_L + C_1 \infty + C_2 0 = \rho_L \quad \rightarrow \quad C_1 = 0 \quad (6.130)$$

$$GAS: \quad \lim_{\rho \rightarrow +\infty} \rho(z) = \lim_{\rho \rightarrow +\infty} [\rho_G + C_3 e^{-b_G z} + C_4 e^{b_G z}] = \rho_G + C_3 0 + C_4 \infty = \rho_G \quad \rightarrow \quad C_4 = 0$$

Sobre esta solución todavía general, debemos actuar imponiendo algún tipo de condición de contorno que identifique las constantes C_2 y C_3 , si bien existe cierta ambigüedad en la elección de las mismas. En efecto, la interfase líquido-vapor no está estrictamente delimitada en su extensión. Dicho de otra manera, hay un paso gradual de la fase líquido a la de vapor, sin que pueda especificarse unívocamente el punto donde acaba una y empieza la otra. De hecho tal pregunta no tiene sentido. Con frecuencia se recurre a imponer alguna condición arbitraria, tal como asignar la posición central de la interfase al punto donde se promedian las densidades de ambas fases homogéneas, tal como se observa en el esquema de la Fig 6.3.

A ella podría adicionarse una segunda condición conveniente, tal es la continuidad de las soluciones en ambas ramas asintóticas en este punto central. En realidad este tipo de imposiciones darían lugar a un salto completamente simétrico (con respecto a una asíntota horizontal) entre ambas densidades asintóticas, al estilo de la solución del modelo de tangente cuadrado (ver epígrafe 6.2.3)

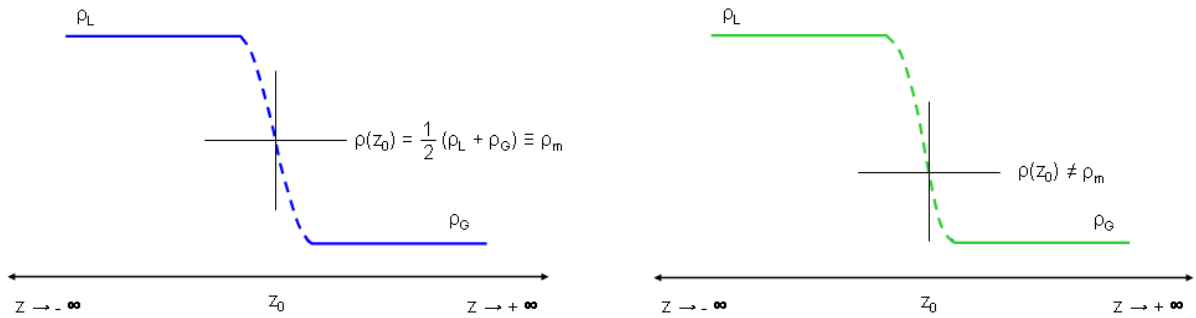


Figura 6.3: Hábito general de los perfiles de densidad en equilibrios líquido-vapor con interfase plana. A la izquierda se muestra la condición de densidad promedio como característica definitoria del punto central de la distribución. A la derecha se muestra su equivalente en perfiles que muestran asimetría en la región central de interfase.

Por nuestra parte hemos optado por una solución que se encamina de forma más natural hacia la consideración de dos soluciones asintóticas independientes pero que tienden a ser continuas en los diversos términos de su desarrollo en serie. Desafortunadamente solo disponemos de dos constantes arbitrarias, y la continuidad en el punto de contacto, debe ser restringida a la función y a su primera derivada. De esta forma, en el punto central de la celda $z = z_0$, imponemos las condiciones

$$\left. \begin{aligned} \rho_L(z_0) &= \rho_G(z_0) \\ d\rho_L(z)/dz \Big|_{z=z_0} &= d\rho_G(z)/dz \Big|_{z=z_0} \end{aligned} \right\} \quad (6.131)$$

que se traducen en el sistema de ecuaciones

$$\left. \begin{aligned} \rho_L + C_2 e^{b_L z_0} &= \rho_G + C_3 e^{-b_G z_0} \\ b_L C_2 e^{b_L z_0} &= -b_G C_3 e^{-b_G z_0} \end{aligned} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{aligned} C_2 &= -\frac{b_G}{(b_G + b_L)} (\rho_L - \rho_G) e^{-b_L z_0} \\ C_3 &= \frac{b_L}{(b_G + b_L)} (\rho_L - \rho_G) e^{b_G z_0} \end{aligned} \right. \quad (6.132)$$

que nos permiten fijar el valor de las constantes arbitrarias C_2 y C_3 , y alcanzar la solución particular

$$\rho(z) = \begin{cases} z < z_0 & \rightarrow \rho_L - \frac{b_G}{(b_G + b_L)} (\rho_L - \rho_G) e^{b_L(z-z_0)} \\ z > z_0 & \rightarrow \rho_G + \frac{b_L}{(b_G + b_L)} (\rho_L - \rho_G) e^{-b_G(z-z_0)} \end{cases} \quad (6.133)$$

En nuestro modelo, tanto el perfil de densidad como su primera derivada, son continuos en el punto central $z = z_0$, obteniéndose respectivamente las ecs. 6.134 y 6.135

$$\rho(z_0) = \begin{cases} z < z_0 & \rightarrow \rho_L - \frac{b_G}{(b_G + b_L)} (\rho_L - \rho_G) = \frac{\rho_L b_L + \rho_G b_G}{b_L + b_G} \\ z > z_0 & \rightarrow \rho_G + \frac{b_L}{(b_G + b_L)} (\rho_L - \rho_G) = \frac{\rho_L b_L + \rho_G b_G}{b_L + b_G} \end{cases} \quad (6.134)$$

$$\frac{d\rho(z_0)}{dz} = \begin{cases} z < z_0 & \rightarrow -\frac{b_L b_G}{(b_G + b_L)} (\rho_L - \rho_G) \\ z > z_0 & \rightarrow -\frac{b_L b_G}{(b_G + b_L)} (\rho_L - \rho_G) \end{cases} \quad (6.135)$$

Puede observarse que el valor que toma el perfil de densidad y la derivada en z_0 , queda espontáneamente fijado por la propia estructura de las funciones, y no resulta coincidente con la semisuma de densidades. Es por tanto un caso semejante al descrito en la parte derecha de la Fig. 6.3. Inevitablemente, la segunda derivada ya será discontinua, aunque con salto finito, en el punto central. Cabe añadir que el comportamiento del perfil de densidad que proponemos, está más en consonancia con el observado experimentalmente, los cuales resultan ser asimétricos con respecto a la asíntota horizontal. Tan solo en el caso en el que $b_L = b_G$, que corresponde justamente al punto crítico, tendremos esta completa simetría, recuperándose espontáneamente el valor de la semisuma de densidades

$$b_L = b_G \quad \rightarrow \quad \rho(z_0) = \frac{1}{2} (\rho_L + \rho_G) \quad (6.136)$$

En todos los casos, el valor de z_0 queda abierto, y debe ser determinado experimentalmente a partir de

los datos de perfil de densidad, más concretamente analizando en qué punto de la interfase se verifica la particular condición de la ec. 6.134

$$\rho(z_0) = \frac{\rho_L b_L + \rho_G b_G}{b_L + b_G} \quad (6.137)$$

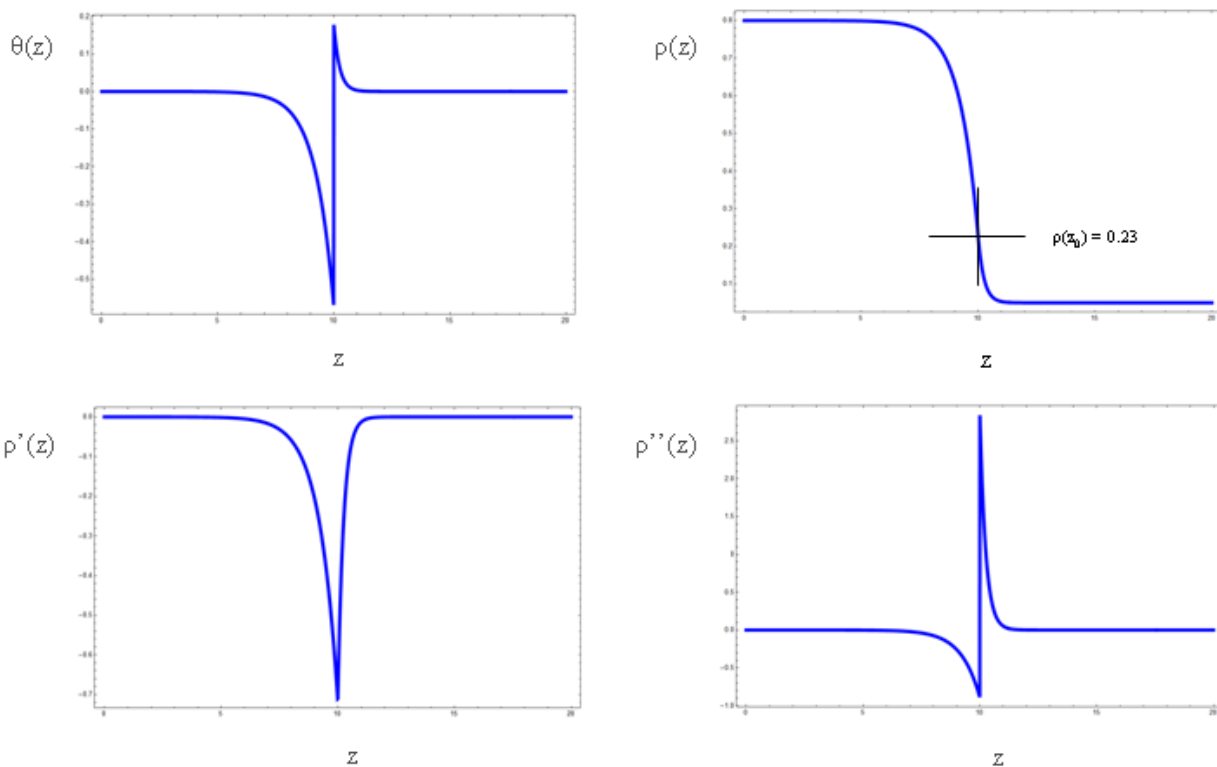


Figura 6.4: Hábito genérico del perfil de densidad dado por las ecs.6.117 y 6.133 y de las funciones asociadas al mismo (derivadas primera y segunda) para un sistema de partículas con potencial de Lennard-Jones y con los valores de los parámetros ($\rho_L = 0.80$, $\rho_G = 0.05$, $b_L = 1.25$, $b_G = 4.00$, $z_0 = 10.0$)

A modo de resumen visual, en la Fig. 6.5 se observa el comportamiento que exhiben los perfiles de densidad teóricos, obtenidos con nuestro modelo *LRDA* para varios sistemas de Kihara, evaluados todos ellos a una misma temperatura, suficientemente baja como para garantizar la existencia de equilibrio líquido-vapor en todos ellos. Se observa en ella, el hábito experimental característico de este tipo de funciones, con una abrupta evolución en la región central de la interfase, hasta alcanzar cualquiera de las densidades de fase homogénea en coexistencia.

La predicción de estos resultados, que más adelante se compararán cuantitativamente con los resultados de simulación, se mantiene en todo momento dentro del plano estrictamente teórico, calculando a partir de la ecuación de estado, las densidades de coexistencia del sistema Kihara, así

como también, los coeficientes requeridos en la ec. 6.133.

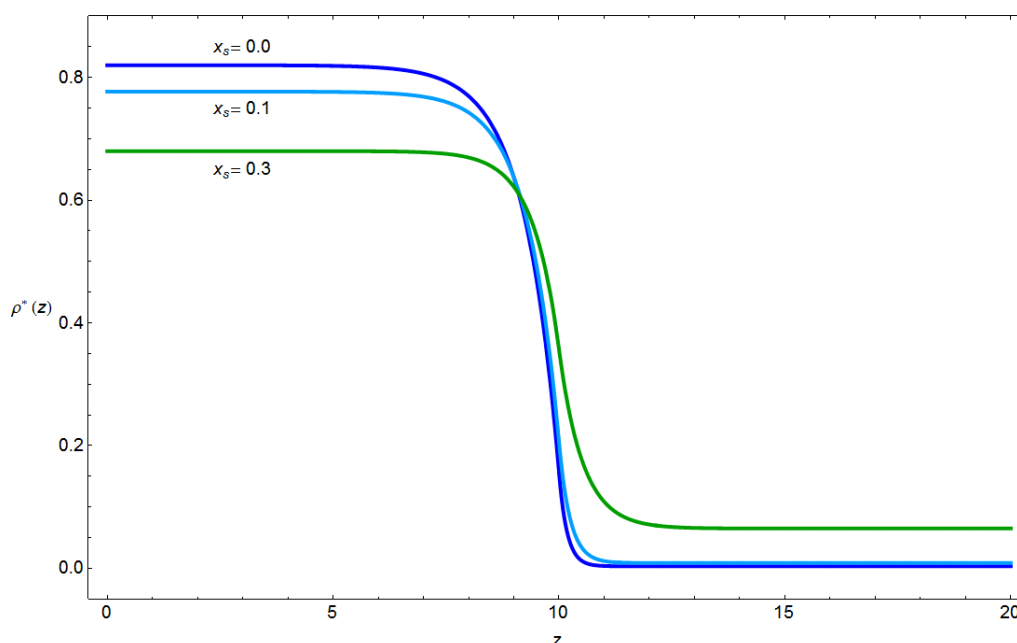


Figura 6.5: Perfiles de densidad obtenidos teóricamente con el modelo *LRDA*, ec. 6.133, para varios sistemas de Kihara, fijando para todos ellos la temperatura de coexistencia $T^* = 0.75$.

6.3.5 Soluciones tridimensionales a la ecuación diferencial para el perfil de densidad de un equilibrio líquido-vapor

La ecuación diferencial de nuestro modelo, es también resoluble en un dominio tridimensional, por ejemplo el correspondiente a una gota de líquido perfectamente esférica rodeada de vapor en equilibrio. Este tipo de sistemas de alta simetría puede ser adecuadamente descrito en coordenadas polares esféricas, siguiendo el esquema de la Fig. 6.6.

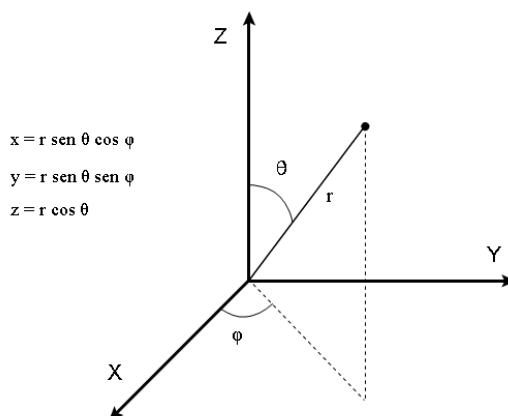


Figura 6.6: Equivalencia entre coordenadas cartesianas y polares esféricas.

Partimos de la ec. 6.122, definida como

$$\nabla^2 \Theta(\vec{r}) - b^2 \Theta(\vec{r}) = 0 \quad (6.138)$$

cuya solución admite la factorización

$$\Theta(r, \theta, \phi) = R(r)P(\theta)T(\phi) \quad (6.139)$$

que reemplazada en la ec. 6.138 y explicitando el operador laplaciano en coordenadas polares esféricas [Spiegel, 2005], proporciona

$$\frac{1}{R(r)} \left[\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right] + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{1}{P(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial P(\theta)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{1}{T(\phi)} \frac{\partial^2 T(\phi)}{\partial \phi^2} \right] - b^2 = 0 \quad (6.140)$$

y teniendo en cuenta que las condiciones de simetría que debe verificar el problema de la gota esférica, fuerzan a que se cumpla

$$\frac{\partial \Theta(r, \theta, \phi)}{\partial \theta} = \frac{\partial P(\theta)}{\partial \theta} = 0 \quad \frac{\partial \Theta(r, \theta, \phi)}{\partial \phi} = \frac{\partial T(\phi)}{\partial \phi} = 0 \quad (6.141)$$

la ec. 6.140, quedará reducida a la ecuación radial

$$\frac{1}{R(r)} \left[\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right] - b^2 = 0 \quad (6.142)$$

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} - b^2 R(r) = 0 \quad (6.143)$$

Si hacemos ahora el cambio de variable

$$R(r) = \frac{S(r)}{r} \quad (6.144)$$

y sustituimos en la ec. 6.143, tendremos

$$\frac{dR(r)}{dr} = \frac{d}{dr} \frac{S(r)}{r} = \frac{1}{r} \frac{dS(r)}{dr} - \frac{S(r)}{r^2} \quad (6.145)$$

$$\frac{1}{r} \frac{d^2 S(r)}{dr^2} - \frac{2}{r^2} \frac{dS(r)}{dr} + \frac{2}{r^3} S(r) + \frac{2}{r} \left[\frac{1}{r} \frac{dS(r)}{dr} - \frac{S(r)}{r^2} \right] - b^2 \frac{S(r)}{r} = 0 \quad (6.146)$$

$$\frac{d^2 S(r)}{dr^2} - b^2 S(r) = 0 \quad (6.147)$$

Esta ecuación tiene como solución general

$$S(r) = C e^{\pm br} = A e^{br} + B e^{-br} \quad (6.148)$$

por tanto la solución completa de la ec. 6.143 será

$$R(r) = A \frac{e^{br}}{r} + B \frac{e^{-br}}{r} \quad (6.149)$$

Con este tipo de soluciones, podemos describir diversos sistemas físicos inhomogéneos con simetría esférica. Los casos de mayor interés serán el de una gota de líquido rodeada de su vapor y el caso inverso, es decir, una burbuja de gas en el seno de un líquido. Se trata en ambos casos de dos fases homogéneas extremas relacionadas a través de una interfase común. Puesto que la ec. 6.149 es aplicable a cada uno de los tramos homogéneos, en realidad la solución completa debe ser explicitada en dos tramos independientes, y serán un total de cuatro constantes las que permanezcan inicialmente indeterminadas. De esta forma, tendremos

$$\rho(r) = \begin{cases} LIQ & \rightarrow \rho_L(r) - \rho_L(\mu) = A \frac{e^{-b_L r}}{r} + B \frac{e^{b_L r}}{r} \\ GAS & \rightarrow \rho_G(r) - \rho_G(\mu) = C \frac{e^{-b_G r}}{r} + D \frac{e^{b_G r}}{r} \end{cases} \quad (6.150)$$

Las condiciones de contorno de cada problema, nos permitirán identificar en valor de estas constantes. Centrándonos en los casos de una gota y de una burbuja, los límites asintóticos en el origen y a distancias muy grandes, deberán coincidir, en principio, con las densidades homogéneas constantes de cada fase. Debe tenerse en cuenta que las particulares condiciones de equilibrio mecánico en gotas y burbujas, determinado por la ecuación de Laplace [Rowlinson y Widom, 2003], fuerza a que las densidades del fluido homogéneo en ambos extremos, no correspondan exactamente a las de coexistencia, sino a las densidades que se obtienen al imponer un determinado valor del potencial químico. De esta forma

$$\rho_\lambda(\mu) \neq \rho_\lambda(\mu_{coex}) \quad \forall \mu > \mu_{coex} \quad (6.151)$$

Por otra parte, resulta conveniente que ambos tramos de la ec. 6.150, además de describir la parte de interfase que le es propia, presenten continuidad en el punto central, llamémosle R_0 , de la misma. No es difícil concluir que esta distancia no está unívocamente definida, puesto que tampoco lo está la anchura de la interfase. Dicho de otra forma, no hay ninguna distancia a la cual comience la interfase avanzando desde la zona líquida, como tampoco la hay avanzando desde la región del gas. Tan solo existe un cambio gradual de las densidades en consonancia con la función perfil de densidad. En cualquier caso, aunque no se defina el valor de la distancia R_0 , es posible forzar la condición abstracta de que el perfil de densidad, e incluso su primera derivada, sean continuos en $r = R_0$, siempre que R_0 sea un punto interior de la distribución molecular. Para centrar ideas, trabajaremos con el esquema de fases y posiciones relativas que se especifican en la Fig 6.7

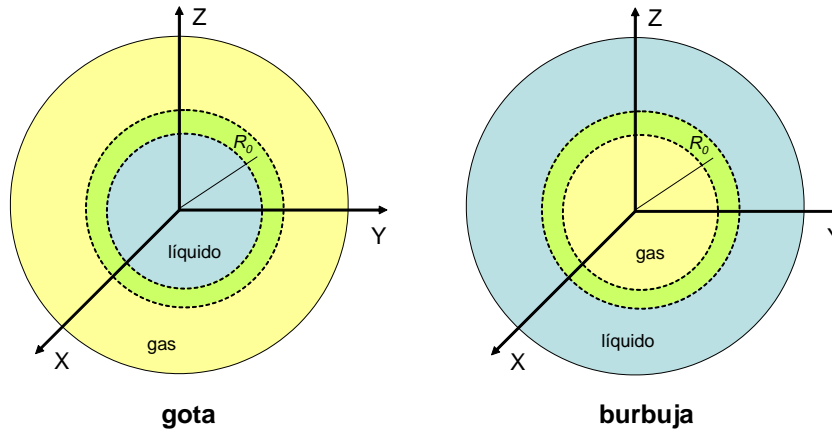


Figura 6.7: Esquema de las posición relativa de las fases homogéneas líquido y gas en situación de equilibrio mecánico, para una gota y para una burbuja, ambas con simetría esférica idealizada.

Perfil de densidad para una gota esférica

Podemos comenzar por fijar las densidades asintóticas constantes en el origen de coordenadas y en el límite de distancias suficientemente grandes. De esta forma tendríamos

$$\begin{aligned} \text{Liq:} \quad \lim_{r \rightarrow 0} \rho_L(r) &= \rho_L + A \frac{e^{-b_L r}}{r} + B \frac{e^{b_L r}}{r} \approx \rho_L \\ \text{Gas:} \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \rho_G(r) &= \rho_G + C \frac{e^{-b_G r}}{r} + D \frac{e^{b_G r}}{r} = \rho_G \end{aligned} \quad (6.152)$$

de donde necesariamente deducimos que la constante D debe anularse

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \rho_G(r) = \rho_G + \lim_{r \rightarrow \infty} \left(C \frac{e^{-b_G r}}{r} + D \frac{e^{b_G r}}{r} \right) = \rho_G \quad \rightarrow \quad D = 0 \quad (6.153)$$

En el origen de coordenadas la situación es algo más complicada. Nótese que en el centro de la gota, $r = 0$, la densidad asintótica ya no será la del líquido homogéneo ρ_L , sino un valor corregido que llamaremos ρ_L^0 , y que afortunadamente el propio modelo es capaz de describir.

El análisis matemático de la solución de la rama líquida mediante la ec. 6.152, nos muestra que para valores arbitrarios de las constantes A y B , no es posible satisfacer la existencia de una densidad finita y no nula. Sin embargo para $A = -B$ tendremos funciones de tipo hiperbólico, las cuales pueden ofrecer el comportamiento requerido. En concreto

$$\rho_L(r) = \rho_L \pm A \left(\frac{e^{b_L r}}{r} - \frac{e^{-b_L r}}{r} \right) = \rho_L \pm 2A \frac{\sinh(b_L r)}{r} \quad (6.154)$$

la cual tiene por límite en el origen

$$\lim_{r \rightarrow 0} \rho_L(r) = \lim_{r \rightarrow 0} \left[\rho_L \pm 2A \frac{\sinh(b_L r)}{r} \right] = \rho_L \pm 2A b_L \quad (6.155)$$

y para su primera derivada

$$\lim_{r \rightarrow 0} \rho_L'(r) = \pm \lim_{r \rightarrow 0} \left[-2A b_L \frac{\cosh(b_L r)}{r} + 2A \frac{\sinh(b_L r)}{r^2} \right] = 0 \quad (6.156)$$

Esta última condición de anulación de la derivada, garantiza además el comportamiento suave de la solución en este punto, evitando la presencia de puntos de retroceso, incompatibles con las observaciones experimentales del perfil de densidad.

El doble signo de las ecs. 6.154 - 6.156, es indistinto, ya que a posteriori podría comprobarse que su elección condiciona el signo que toma el coeficiente A , de forma que siempre alcanzaremos una densidad en el punto central, más pequeña que la homogénea

$$\rho_L(r) = \rho_L - 2A \frac{\sinh(b_L r)}{r} \quad \rightarrow \quad A > 0 \quad \rightarrow \quad \rho_L^0 = \rho_L(0) = \rho_L - 2|A| b_L \quad (6.157)$$

$$\rho_L(r) = \rho_L + 2A \frac{\sinh(b_L r)}{r} \quad \rightarrow \quad A < 0 \quad \rightarrow \quad \rho_L^0 = \rho_L(0) = \rho_L - 2|A| b_L$$

Por comodidad, elegiremos la opción en la que el coeficiente A resulta ser positivo, tal que

$$\rho_L(r) = \rho_L - 2A \frac{\sinh(b_L r)}{r} \quad (6.158)$$

Llegados a este punto, la única solución compatible con los requerimientos físicos del problema, sería

$$\rho(r) = \begin{cases} r < R_0 \rightarrow \rho_L(r) = \rho_L - 2A \frac{\sinh(b_L r)}{r} \\ r > R_0 \rightarrow \rho_G(r) = \rho_G + C \frac{e^{-b_G r}}{r} \end{cases} \quad (6.159)$$

con las densidades asintóticas

$$\rho_L^0 = \rho(0) = \rho_L - 2A b_L \quad \rho_G^\infty = \rho(\infty) = \rho_G \quad (6.160)$$

dependientes de las condiciones termodinámicas del sistema, a través de las constantes A y b_L .

Para dotar de significado práctico a las constantes A y C , debemos abordar el problema de la continuidad en el interior de la interfase. Como mencionamos, cabe establecer una distancia R_0 que actuará como centro de la distribución, si bien su valor es completamente arbitrario. Igual que hicimos en la discusión de interfases planas, forzaremos la continuidad de ambos tramos asintóticos de la ec. 6.159, así como de su primera derivada en $r = R_0$, lo cual es equivalente a plantear el sistema de ecuaciones

$$\left. \begin{aligned} \rho_L(R_0) &= \rho_G(R_0) \\ \left[\frac{d\rho_L(r)}{dr} \right]_{r=R_0} &= \left[\frac{d\rho_G(r)}{dr} \right]_{r=R_0} \end{aligned} \right\} \quad (6.161)$$

que se traduce en

$$\left. \begin{aligned} \rho_L - 2A \frac{\sinh(b_L R_0)}{R_0} &= \rho_G + C \frac{e^{-b_G R_0}}{R_0} \\ -2A b_L \frac{\cosh(b_L R_0)}{R_0} + 2A \frac{\sinh(b_L R_0)}{R_0^2} &= -C e^{-b_G R_0} \left(\frac{1}{R_0^2} + \frac{b_G}{R_0} \right) \end{aligned} \right\} \quad (6.162)$$

cuya solución es

$$A(R_0) = \frac{(\rho_L - \rho_G)(1 + b_G R_0)}{2b_L \cosh(b_L R_0) + 2b_G \sinh(b_L R_0)} = (\rho_L - \rho_G) \omega_A(R_0) \quad (6.163)$$

$$C(R_0) = \frac{(\rho_L - \rho_G) [b_L R_0 \cosh(b_L R_0) - \sinh(b_L R_0)] e^{b_G R_0}}{b_L \cosh(b_L R_0) + b_G \sinh(b_L R_0)} = (\rho_L - \rho_G) \omega_C(R_0) \quad (6.164)$$

verificándose que

$$\rho_L \geq \rho_G \quad \rightarrow \quad b_L \leq b_G \quad \rightarrow \quad \forall R_0 \geq 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} A(R_0) \geq 0 \\ C(R_0) \geq 0 \end{cases} \quad (6.165)$$

Disponemos así de la solución completa

$$\rho(r) = \begin{cases} r < R_0 \quad \rightarrow \quad \rho_L(r) = \rho_L - 2A(R_0) \frac{\sinh(b_L r)}{r} \\ r > R_0 \quad \rightarrow \quad \rho_G(r) = \rho_G + C(R_0) \frac{e^{-b_G r}}{r} \end{cases} \quad (6.166)$$

donde las constantes $A(R_0)$ y $C(R_0)$ están definidas en las ecs. 6.163 y 6.164 y los coeficientes b_L y b_G son idénticos a los del límite plano, y por tanto dados por la ec. 6.121.

En el punto central, el perfil de densidad toma el valor

$$\begin{aligned} \rho(R_0) &= \rho_G + C(R_0) \frac{e^{-b_G R_0}}{R_0} \\ &= \rho_G + (\rho_L - \rho_G) \frac{[b_L R_0 \cosh(b_L R_0) - \sinh(b_L R_0)]}{[b_L \cosh(b_L R_0) + b_G \sinh(b_L R_0)]} \frac{1}{R_0} \end{aligned} \quad (6.167)$$

pero a diferencia de lo que vimos en el caso plano a través de la ec. 6.137, ahora no resulta posible determinar el valor de la distancia R_0 a partir de datos experimentales, puesto que la densidad en el punto central es a su vez una función de R_0 . En la Fig. 6.8, se muestra información gráfica sobre el hábito de estas funciones.

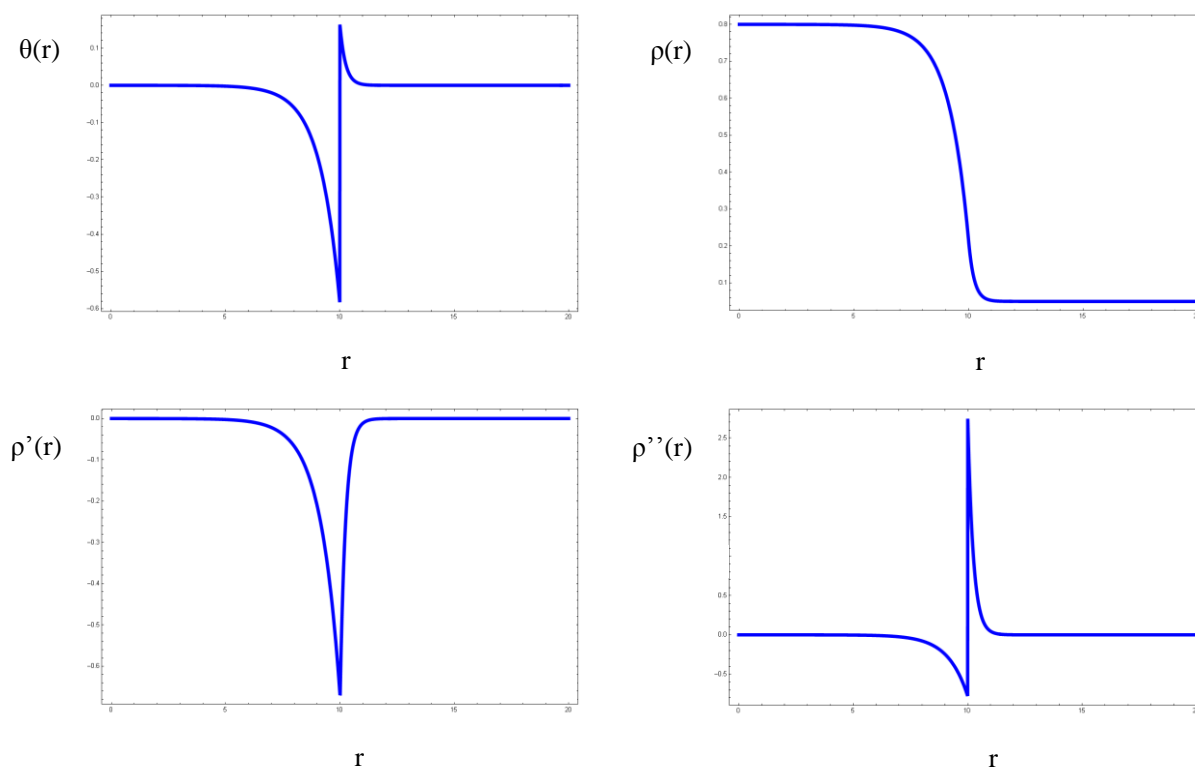


Figura 6.8: Hábito genérico del perfil de densidad dado por las ecs. 6.117 y 6.159, así como de las funciones asociadas al mismo (derivadas primera y segunda) para un sistema de partículas con potencial de Lennard-Jones y con los valores de los parámetros ($\rho_L = 0.80$, $\rho_G = 0.05$, $b_L = 1.25$, $b_G = 4.00$, $R_0 = 10.0$)

Finalmente, podemos analizar la coincidencia, en principio obvia, que debe darse entre una situación de perfil plano y el límite de radio de gota para valores infinitamente grandes. Para ello bastará con calcular cuidadosamente los valores límites de grandes radios para las ec. 6.159, 6.163 y 6.164.

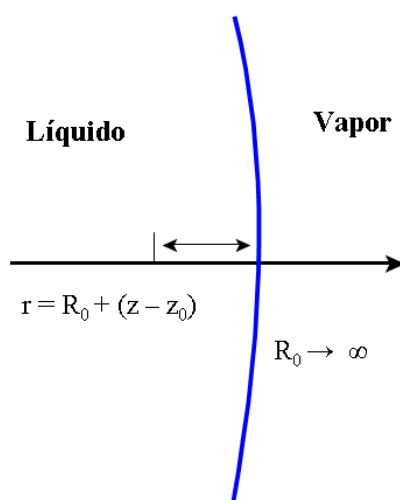


Figura 6.9: Esquema gráfico de la relación de distancias en las proximidades de una interfase esférica de R_0 , cuando este alcanza valores suficientemente grandes como para que la distribución pueda ser considerada plana.

La situación que se plantea es como la descrita en la Fig 6.9, es decir situados en un entorno próximo (anterior o posterior) al valor R_0 de la interfase, resulta sencillo intuir que la curvatura aparente de esta frontera se hace próxima a la vertical. De manera semejante valores de R_0 muy grandes, la anchura de este entorno puede agrandarse arbitrariamente. En esencia, para valores de radios que tiendan a infinito, esta distribución esférica se comportará como una plana. Para interpretar matemáticamente esta situación, comenzamos por plantear el cambio de variable

$$r = R_0 + z - z_0 \quad \rightarrow \quad z = z_0 + r - R_0 \quad (6.168)$$

que redefinirán los perfiles de densidad según

$$\rho_{esf}(z, R) = \begin{cases} \rho_L(z, R) = \rho_L - \frac{(\rho_L - \rho_G)(1 + b_G R_0)}{[b_L \cosh(b_L R_0) + b_G \sinh(b_L R_0)]} \frac{\sinh[b_L(R_0 + z - z_0)]}{(R_0 + z - z_0)} \\ \rho_G(z, R) = \rho_G + \frac{(\rho_L - \rho_G)[b_L R_0 \cosh(b_L R_0) - \sinh(b_L R_0)]}{[b_L \cosh(b_L R_0) + b_G \sinh(b_L R_0)]} \frac{e^{-b_G(z - z_0)}}{(R_0 + z - z_0)} \end{cases} \quad (6.169)$$

y tras calcular el límite cuando $R \rightarrow \infty$, es decir pasar a un caso plano, puede comprobarse que se obtiene

$$\rho_{plano}(z) = \begin{cases} \text{Líquido} \rightarrow \rho_L(z) = \rho_L - (\rho_L - \rho_G) \left(\frac{b_G}{b_L + b_G} \right) e^{b_L(z - z_0)} \\ \text{Vapor} \rightarrow \rho_G(z) = \rho_G + (\rho_L - \rho_G) \left(\frac{b_L}{b_L + b_G} \right) e^{-b_G(z - z_0)} \end{cases} \quad (6.170)$$

expresiones que resultan plenamente coincidentes con las de una distribución plana, ec. 6.133.

Perfil de densidad para una burbuja esférica

El razonamiento seguido para construir una solución al problema de una cavidad o burbuja en un fluido, es esencialmente paralelo al que hemos planteado para una gota de líquido. Podemos partir de la ecuación general, ec. 6.152, y de acuerdo con el esquema especificado en la Fig 6.7, los límites asintóticos de fases homogéneas y la continuidad en el punto central R_0 , fuerzan la expresión

$$\rho(r) = \begin{cases} r < R_0 \rightarrow \rho_G(r) = \rho_G + 2A(R_0) \frac{\sinh(b_G r)}{r} \\ r > R_0 \rightarrow \rho_L(r) = \rho_L + C(R_0) \frac{e^{-b_L r}}{r} \end{cases} \quad (6.171)$$

donde se ha preferido la elección del signo (+) en la primera línea de la ec. 6.171, para que los coeficientes A y C sean idénticos a los de la gota esférica, salvo porque los papeles de las fases líquida y gas, están permutados

$$A(R_0) = \frac{(\rho_L - \rho_G)(1 + b_L R_0)}{2b_G \cosh(b_G R_0) + 2b_L \sinh(b_G R_0)} = (\rho_L - \rho_G) \omega_A(R_0) \quad (6.172)$$

$$C(R_0) = \frac{(\rho_L - \rho_G) [\sinh(b_G R_0) - b_G R_0 \cosh(b_G R_0)] e^{b_L R_0}}{b_G \cosh(b_L R_0) + b_L \sinh(b_G R_0)} = (\rho_L - \rho_G) \omega_C(R_0) \quad (6.173)$$

verificándose que

$$\rho_L \geq \rho_G \rightarrow b_L \leq b_G \rightarrow \forall R_0 \geq 0 \Rightarrow \begin{cases} A(R_0) \geq 0 \\ C(R_0) \leq 0 \end{cases} \quad (6.174)$$

con densidades asintóticas

$$\rho_G^0 = \rho(0) = \rho_G + 2A b_G \quad \rho_L^\infty = \rho(\infty) = \rho_L \quad (6.175)$$

6.4 Tensión superficial en sistemas con interfase plana

En cualquier sistema inhomogéneo donde se produzca el contacto entre dos fases fluidas aparece necesariamente el fenómeno de la tensión superficial. Como ya apuntamos anteriormente, en la superficie externa de cualquier fluido, se acumulan tensiones asimétricas cuyo origen se encuentra en las fuerzas intermoleculares de las moléculas que lo integran. En la Fig. 2.9 podemos observar un esquema simplificado de esta situación, e igualmente en el epígrafe 2.5.1 ya tuvimos ocasión de referirnos a ciertos aspectos termodinámicos relacionados con la tensión superficial. Para lo que ahora nos interesa, basta recordar que el cambio diferencial del gran potencial en un sistema con interfase que sufre una variación en su estado termodinámico es

$$d\Omega = -S dT - P dV - N d\mu + \gamma dA \quad (6.176)$$

siendo A el área de la interfase y γ la tensión superficial, que actúa como variable conjugada del área. El gran potencial es una función homogénea de primer orden en V y en A , de forma que puede ser integrado manteniendo constantes las variables μ y T .

$$\Omega = -PV + \gamma A \quad (6.177)$$

Las dimensiones de la tensión superficial son por tanto de una energía por unidad de área o equivalentemente, de una fuerza por unidad de longitud, e incluso a una presión multiplicada por una longitud.

A partir de la ec. 6.177, la tensión superficial puede ser despejada para dar

$$\gamma = \frac{\Omega + PV}{A} = \frac{\int \omega(\vec{r}) d\vec{r} + PV}{A} = \int \left\{ \omega(\vec{r}) + P \right\} d\vec{r} \quad (6.178)$$

o bien, haciendo uso de las definiciones de densidades funcionales dadas en la ec. 6.20 para el caso particular en que no hay un campo externo, se correspondería con [Evans, 1992]

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ f[\rho(z)] - \rho(z) \mu + P \right\} dz \quad (6.179)$$

6.4.1 Tensión superficial con el modelo de Gradiente Cuadrado

Es evidente que para proseguir con el cálculo de la tensión superficial según la ec. 6.179, se hace necesario aportar algún tipo de suposición adicional sobre la forma que adopta la densidad de energía libre intrínseca. En el modelo de gradiente cuadrado (SGA), ya vimos en la sección 6.2.3, que se trabajaba con la aproximación

$$f[\rho(z)] \approx f_0[\rho(z)] + \frac{m}{2} \left| \frac{d\rho(z)}{dz} \right|^2 \quad (6.180)$$

a partir de la cual podemos definir dos tipos relacionados de densidades de exceso para la energía libre, llamémosles $\Delta\phi$ y Δf , las cuales permanecen en correspondencia directa con el gradiente del perfil de densidad [Hansen y MacDonald, 2006; Evans, 1992]

$$\beta \Delta \phi[\rho(z)] = \beta f[\rho(z)] - \beta f_0^{sat}[\rho(z)] = m \left| \frac{d\rho(z)}{dz} \right|^2 \quad (6.181)$$

$$\beta \Delta f[\rho(z)] = \beta f_0[\rho(z)] - \beta f_0^{sat}[\rho(z)] = \frac{m}{2} \left| \frac{d\rho(z)}{dz} \right|^2 \quad (6.182)$$

En este contexto, la densidad de energía libre f , corresponde al total del sistema inhomogéneo, f_0 es la correspondiente de un sistema homogéneo y f_0^{sat} , la aplicable a las condiciones de saturación. Podemos así establecer a partir de las ecs. 6.179, 6.181 y 6.182, que la tensión superficial, bajo los supuestos del modelo SGA, puede calcularse como

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta \phi[\rho(z)] dz = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta f[\rho(z)] dz = m \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{d\rho(z)}{dz} \right|^2 dz \quad (6.183)$$

A partir de aquí bastaría con sustituir una expresión para el perfil de densidad e integrar. La solución aportada por el modelo de gradiente cuadrado, dada en la ec. 6.68, correspondía a la expresión

$$\rho(z) = \frac{1}{2}(\rho_L + \rho_G) - \frac{1}{2}(\rho_L - \rho_G) \tanh\left(\frac{z}{2\xi}\right) \quad (6.184)$$

que tras ser derivada

$$\frac{d\rho(z)}{dz} = -\frac{1}{2}(\rho_L - \rho_G) \frac{d}{dz} \tanh\left(\frac{z}{2\xi}\right) = -\frac{1}{2}(\rho_L - \rho_G) \frac{1}{2\xi} \operatorname{sech}^2\left(\frac{z}{2\xi}\right) \quad (6.185)$$

y con una cierta reordenación basada en relaciones trigonométricas hiperbólicas, tendremos

$$\frac{d\rho(z)}{dz} = -\frac{1}{2}(\rho_L - \rho_G) \frac{1}{2\xi} \left[1 - \tanh^2\left(\frac{z}{2\xi}\right) \right] \quad (6.186)$$

expresión que sustituida en la ec. 6.183, admite una integración analítica para dar

$$\gamma = \frac{(\rho_L - \rho_G)^2}{6} \frac{m}{\xi} = \frac{(\rho_L - \rho_G)^3}{6} (m C)^{1/2} \quad (6.187)$$

para la que también se ha hecho uso de la definición de ξ dada en la ec. 6.64.

Si bien hemos llegado a obtener una expresión analítica para la tensión superficial, nos enfrentamos al problema característico del modelo de gradiente cuadrado, tal es la carencia de expresiones prácticas para el cálculo de los coeficientes m y C , que en el mejor de los casos deberán considerarse como parámetros empíricos, que deben ajustarse a datos experimentales. Su significado físico también es difícil de interpretar ya que no se especifica a cual de las fases en coexistencia deben estar referidos, entendiéndose como solución de compromiso que podrían corresponder a algún tipo de promedio no especificado entre las propiedades de ambas fases.

Las leyes de escala teóricas para ecuaciones de estado perturbativas, ofrecen un resultado bien conocido para la relación entre densidades y temperaturas, aplicable a las cercanías del punto crítico

$$(\rho_L - \rho_G) \sim (T_c - T)^{1/2} \quad \rightarrow \quad \xi \sim (T_c - T)^{-1/2} \quad (6.188)$$

por lo que en estas mismas condiciones, cabe esperar que la tensión superficial varíe según

$$\gamma = \frac{(mC)^{1/2}}{6} (\rho_L - \rho_G)^3 \quad \rightarrow \quad \gamma \sim (T_c - T)^{3/2} \quad (6.189)$$

Experimentalmente, para la dependencia de $\gamma = \gamma(T)$, se observa que el exponente real (~ 1.22) es ligeramente menor que el esperado de $3/2$, en consonancia también con el discrepante valor (~ 3.86) para el exponente experimental de la dependencia $\gamma = \gamma(\rho)$ [Blas, MacDowell et al., 2012].

6.4.2 Relación directa entre tensión superficial y densidad de energía libre

El modelo *SGA* ofrece una alternativa complementaria para calcular la tensión superficial sin recurrir explícitamente a la integración del perfil de densidad [Hansen y MacDonald, 2006]. De esta forma, aun sin abandonar los presupuestos básicos del modelo *SGA*, podemos relacionar el perfil de densidad con la densidad de energía libre. Para ello comenzamos por transformar la ec. 6.183 mediante el cambio de variable que resulta de aplicar la regla de la cadena para las derivadas

$$\beta\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} \beta m \left| \frac{d\rho(z)}{dz} \right|^2 dz = \int_{-\infty}^{+\infty} \beta m \frac{d\rho(z)}{dz} \frac{d\rho(z)}{dz} dz = \int_{\rho_G}^{\rho_L} \beta m \frac{d\rho(z)}{dz} d\rho \quad (6.190)$$

que nos permite eliminar la variable espacial z a favor de la densidad, y puesto que la primera derivada, mediante la ec. 6.182, se relaciona con la energía libre de exceso

$$\Delta f[\rho(z)] = \frac{m}{2} \left| \frac{d\rho(z)}{dz} \right|^2 \rightarrow \frac{d\rho(z)}{dz} = \sqrt{\frac{2}{m} \Delta f[\rho(z)]} \quad (6.191)$$

podemos reemplazar en la ec. 6.190 para obtener [Tang, 2005; Li y Wilemski, 2003]

$$\beta \gamma = \int_{\rho_G}^{\rho_L} \beta m(\rho) \sqrt{\frac{2}{m(\rho)} \Delta f(\rho)} d\rho = \int_{\rho_G}^{\rho_L} \beta \sqrt{2 m(\rho) \Delta f(\rho)} d\rho \quad (6.192)$$

e incluso con la terminología propia del modelo *LRDA* que hemos presentado en el epígrafe 6.3, haciendo uso de la ec. 6.109, puede ponerse como

$$\beta \gamma = \int_{\rho_G}^{\rho_L} \sqrt{2 \mathbb{C}_2(\rho) \beta \Delta f(\rho)} d\rho \quad (6.193)$$

Esta vía de cálculo no requiere conocer explícitamente la forma analítica del perfil de densidad, pero a cambio es necesario conocer la densidad de energía libre. Más allá de la simple aproximación cualitativa para $\Delta f[\rho(z)]$ que ofrece la *SGA*, ec. 6.182, el desarrollo perturbativo *MSA* de Tang, puede constituir una poderosa alternativa para describir teóricamente las propiedades del sistema inhomogéneo a partir de las del sistema homogéneo equivalente. Una muy razonable descripción de los valores de la tensión superficial para el sistema *LJ* ya ha sido efectuada. Para fines prácticos, la energía libre de exceso que aparece en la ec. 6.193, se rescribe como [Tang, 2005]

$$\Delta f(\rho) = f(\rho) - f^{sat}(\rho) = [f_{id}(\rho) + f_{res}(\rho)] - [f_{id}^{sat}(\rho) - f_{res}^{sat}(\rho)] \quad (6.194)$$

y puesto que las contribuciones ideales son bien conocidas

$$\beta (\mu_{id} - \mu_{id}^{sat}) = \text{Ln}(\Lambda^3 \rho) - \text{Ln}(\Lambda^3 \rho_{sat}) = \text{Ln}\left(\frac{\rho}{\rho_{sat}}\right) \quad (6.195)$$

$$\beta (P_{id} - P_{id}^{sat}) = \beta \rho kT - \beta \rho_{sat} kT = \rho - \rho_{sat} \quad (6.196)$$

tendremos finalmente

$$\beta \Delta f(\rho) = \rho \text{Ln}\left(\frac{\rho}{\rho_{sat}}\right) - (\rho - \rho_{sat}) + \rho \beta (\mu_{res} - \mu_{res}^{sat}) - \beta (P_{res} - P_{res}^{sat}) \quad (6.197)$$

Cada uno de los términos de contribución residual, pueden ser calculados de forma analítica mediante

el uso de la teoría de perturbaciones de Tang y Lu como fuente de información sobre la ecuación de estado en el bulk del fluido [Tang y Lu, 1993; Tang y Lu, 1997a; Tang y Lu, 1997b; Tang, 2003]. De esta forma

$$\beta \mu_{res} = \frac{A_{res}}{NkT} + Z_{res} = \frac{A_{res}}{NkT} + \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{A_{res}}{NkT} \right) \quad (6.198)$$

$$\beta P_{res} = \rho Z_{res} = \rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{A_{res}}{NkT} \right) \quad (6.199)$$

La sustitución de las ecs. 6.198 y 6.199 en la ec. 6.197 y de nuevo esta en la integral de la ec. 6.193, proporciona

$$\beta \gamma = \int_{\rho_L}^{\rho_G} \sqrt{2 \beta \mathbb{C}_2(\rho) \left\{ \rho \ln \left(\frac{\rho}{\rho_{sat}} \right) - (\rho - \rho_{sat}) + \rho \beta (\mu_{res} - \mu_{res}^{sat}) - \beta (P_{res} - P_{res}^{sat}) \right\}} d\rho \quad (6.200)$$

que de manera obligada, debe ser resuelta numéricamente.

Por nuestra parte hemos extendido este mismo cálculo al potencial de Kihara, siguiendo el esquema desarrollado en el Capítulo 3. Obsérvese que esta vía de cálculo hace uso simultáneo de la ecuación de presión, planteada a partir del desarrollo perturbativo de la *RDF*, y del término \mathbb{C}_2 , que debe ser calculado a partir del desarrollo perturbativo de la *DFC* [Tang, 2005; 2007]. En el próximo epígrafe es presentada una nueva alternativa de cálculo de la tensión superficial, esta vez basada en nuestro modelo *LRDA*, la cual está estrictamente referida al conocimiento de la *DFC*.

6.4.3 Cálculo de la tensión superficial con el modelo *LRDA*

La ec. 6.183 sigue siendo válida para calcular la tensión superficial, de forma que ahora deberemos reemplazar el perfil de densidad obtenido en la ec. 6.133 y su derivada, para dar

$$\gamma = \frac{\mathbb{C}_2}{\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{d\rho(z)}{dz} \right|^2 dz \quad (6.201)$$

$$\beta \gamma = \mathbb{C}_2(\rho_L) \int_{-\infty}^{z_0} \left| \frac{d\rho_L(z)}{dz} \right|^2 dz + \mathbb{C}_2(\rho_G) \int_{z_0}^{+\infty} \left| \frac{d\rho_G(z)}{dz} \right|^2 dz \quad (6.202)$$

donde la definición por tramos del perfil de densidad fuerza una doble contribución a la integral haciéndose ahora mucho más evidente la forma de abordar el cálculo de la constante m , que queda espontáneamente dividida en dos contribuciones de fase única homogénea. Sustituyendo el término

$$\left| \frac{d\rho(z)}{dz} \right|^2 = \begin{cases} z < z_0 & \rightarrow \left(\frac{b_L b_G}{b_G + b_L} \right)^2 (\rho_L - \rho_G)^2 e^{2b_L(z-z_0)} \\ z > z_0 & \rightarrow \left(\frac{b_L b_G}{b_G + b_L} \right)^2 (\rho_L - \rho_G)^2 e^{-2b_G(z-z_0)} \end{cases} \quad (6.203)$$

y tras integración analítica y una pequeña reorganización, resultará

$$\gamma = \frac{1}{2} (\rho_L - \rho_G)^2 \left(\frac{b_L b_G}{b_G + b_L} \right)^2 \left(\frac{m_L}{b_L} + \frac{m_G}{b_G} \right) \quad (6.204)$$

donde el cálculo analítico de los coeficientes m_λ y b_λ , está garantizado a través de las expresiones dadas en las ecs. 6.108-6.109 y 6.121.

En la Fig. 6.10 podemos observar preliminarmente el comportamiento de las predicciones teóricas de tensión superficial realizadas con el modelo *LRDA* para varios sistemas de Kihara, en un intervalo de temperaturas aproximado entre 0.85 y 0.5 veces la temperatura crítica. En ellas puede comprobarse el característico decrecimiento de la tensión superficial al acercarnos al punto crítico, así como el desplazamiento cuasi paralelo que se produce en estas curvas al cambiar el tamaño de núcleo duro (x_s).

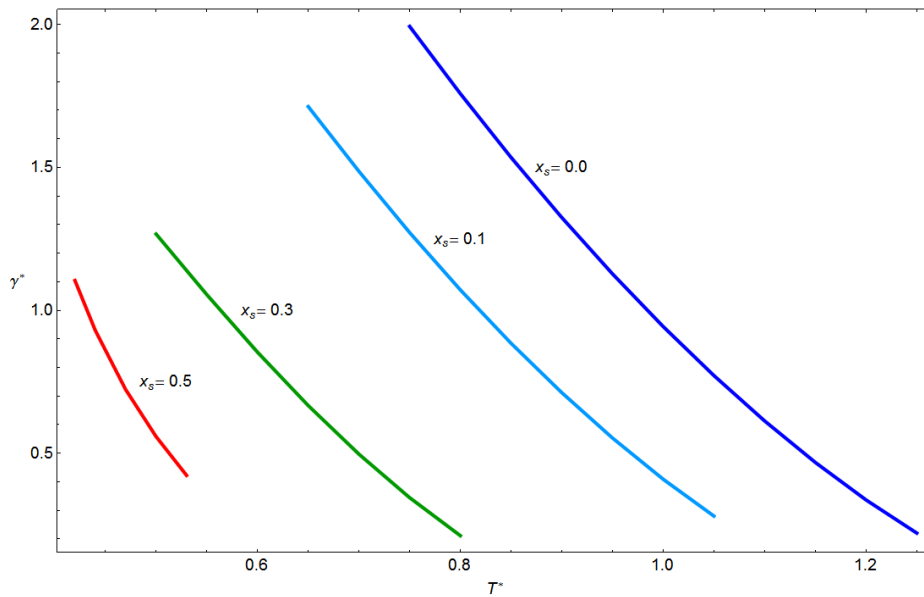


Figura 6.10: Tensión superficial para varios sistemas de Kihara, obtenida teóricamente con el modelo *LRDA*, a partir de la ec. 6.204

6.5 Ondas capilares en interfases planas

6.5.1 Naturaleza de las ondas capilares

La caracterización de los perfiles de densidad de una interfase líquido-vapor, bien sea directamente obtenida mediante medidas experimentales, en general bastante complicadas de llevar a la práctica, o por simulación con ordenador, muestran, en promedios de grandes tiempos, un hábito semejante al ya descrito en la Fig. 6.3. En interfases planas, tales como las que aparecen en determinadas condiciones del equilibrio líquido-vapor, la densidad evoluciona, brusca pero monótonamente, desde la densidad del líquido a la del vapor dentro de un estrecho dominio espacial. Aun así, este tipo de medidas realizadas en grandes periodos de tiempo, real o de simulación, oculta mediante el uso de promedios, una realidad mucho más compleja. Sin embargo, el análisis aislado de la región interfacial en pequeños intervalos temporales, muestra la existencia de una superficie rugosa y cambiante, y que solo al analizar el promedio de todos estos estados parciales, se alcanza la uniformidad con la que habitualmente es identificada la superficie de una interfase. Puede afirmarse que pese a la aparente simplicidad de un perfil plano, se esconde un complejo patrón de rugosidades dependientes del tiempo. La presencia de una ruptura de la invarianza traslacional del sistema inhomogéneo, induce la formación de fluctuaciones en la interfase, las cuales ya fueron predichas por Smoluchowski en 1908. A este tipo de oscilaciones se les denomina *ondas capilares* o *fluctuaciones Goldstone*, de naturaleza esencialmente aleatoria [Buff, Lovett y Stillinger, 1965; Rowlinson y Widom, 2003; Hansen, 2003] en cuanto a frecuencia y amplitud de oscilación, pero sujetas a las condiciones de contorno del problema (son estacionarias en el plano XY), y lo que es más importante, asociadas a una distribución de probabilidad bien definida. Una idea gráfica de esta situación está plasmada en la Fig. 6.11. La representación correspondería a la forma de la interfaz congelada en el tiempo. La dinámica de relajación de dichas ondas depende de la tensión superficial y la viscosidad del sistema y puede dar lugar a funciones de correlación temporal que son oscilatorias o fuertemente amortiguadas [Jeng et al., 1998; Delgado-Buscalioni et al., 1998; Harden, Pleiner y Pincus, 1991; Monroy y Langevin, 1998; Monroy et al., 2002; Muñoz et al., 2003], si bien este es un tema de considerable dificultad en el que no entraremos aquí.

Los modelos *DFT*, de naturaleza estrictamente termodinámica alcanzan solo a predecir que la forma y anchura media de la interfase, depende tanto de la temperatura como de las energías de interacción en cada fase y a través de la interfase, pero la contribución de ondas capilares debe tenerse en cuenta de manera complementaria [Mecke y Dietrich, 1999; Huse, van Saarloos y Weeks, 1985; van Leeuwen y Sengers, 1989; Sengers y van Leeuwen, 1989; Napiorkowski y Dietrich, 1993; Dietrich y Napiorkowski, 1991; Aguado et al., 2001; Lacasse et al., 1998; Sides et al., 1999]. En este sentido, las medidas experimentales no dejan lugar a muchas dudas. La evidencia de las ondas capilares se ha encontrado experimentalmente a partir de dispersión de rayos X [Sanyal et al., 1991; Tidswell et al., 1991; Tolan et al., 1998; Fradin et al., 2000; Mora et al., 2003; Li et al., 2004; Doerr et al., 1999] en las interfaces líquido-vapor y en las interfaces polímero-polímero mediante reflectividad de neutrones [Shull et al., 1993; Sferrazza et al., 1997; Scherble et al., 1999]. Además, la técnica conocida como *NRA* (nuclear reaction analysis) [Kerle et al., 1996] se ha utilizado para investigar directamente la dependencia entre el espesor de la película de polímero en capa fina y la anchura de

la interfase, hallándose concordancia cualitativa con las predicciones de un modelo de ondas capilares. Incluso, las ondas capilares han podido ser visualizadas directamente, en el límite de la resolución de las partículas aisladas de una mezcla polímero-coloide [Aarts *et al.*, 2004].

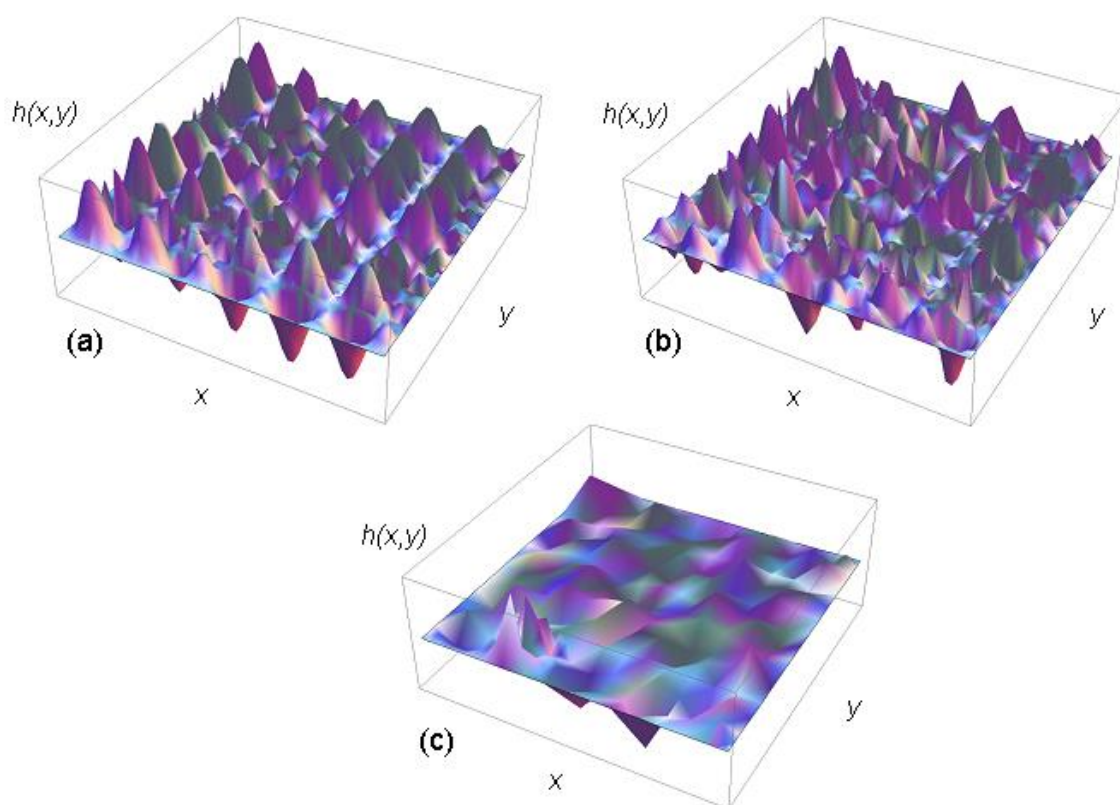


Figura 6.11: Oscilaciones $z = h(x, y)$ del perfil de densidad sobre un plano base, perpendicular al eje Z (eje principal de la celda de simulación), dentro de la región de interfase. Las instantáneas (a y b) corresponden a periodos cortos de promedio, mientras que en (c), el tiempo (o ciclos de simulación MC) es más elevado y se aprecia la tendencia a la uniformidad

Las simulaciones por ordenador muestran también con total claridad, la existencia de este tipo de fenómeno [Vink y Horbach, 2004; Stecki, 1998; Stecki, 2001; Binder y Müller, 2000; Schmid y Binder, 1992], tanto en interfases de polímero-polímero [Kerle, 1996; Werner, Müller *et al.*, 1999; Werner, Schmid *et al.*, 1997, 1999, Lacasse *et al.*, 1998; Vink, Horbach y Binder, 2005], como en el equilibrio líquido-vapor en varias dimensiones [Nijmeijer *et al.*, 1988; Adams y Henderson, 1991] y en polímeros depositados en capa fina sobre sustrato sólido [Hapke, Pätzold y Heermann, 1998]. Por nuestra parte, hemos realizado simulaciones de coexistencia líquido-vapor para diversos sistemas de Kihara, las cuales se practican en una celda prismática con una región de líquido central y otras de gas en contacto directo (ver Cap. 2). El resultado final de la simulación es la existencia de una interfase con una superficie uniforme y plana, siempre perpendicular al eje principal de la celda. Si bien nuestro objetivo no era la detección directa de los efectos asociados a las ondas capilares, como más adelante se justificará, del análisis de los perfiles de densidad, parece desprenderse la conveniencia de trabajar con esta contribución complementaria, para dar cumplida cuenta de la estructura y predicción cuantitativa de los mismos.

Desde un punto de vista estrictamente físico, la descripción del patrón de oscilaciones fijado en cada instante de tiempo, como el que aparece en la Fig. 6.11, corresponderá a una suma de Fourier. La variable $h(r)$, se define como la distancia de la superficie ondulada al plano XY de referencia (amplitud de oscilación). Para una caja prismática de sección cuadrada $L \times L$, como la que hemos utilizado en nuestra simulación, tendremos en notación vectorial de ondas bidimensionales [Hansen, 2003; Rowlinson y Widom, 2003; Landau y Lifshitz, 1992]

$$h(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} h(\vec{k}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \sum_{\lambda} h(\lambda) e^{-i\frac{2\pi}{\lambda} r} \rightarrow \begin{cases} \vec{k} = (k_x, k_y) \rightarrow k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2} \\ \vec{r} = (x, y) \rightarrow r = \sqrt{x^2 + y^2} \end{cases} \quad (6.205)$$

Tras lo dicho, parece claro que el perfil de densidad a lo largo de la variable z , debería ser el promedio temporal de la función, o si resulta más conveniente, el promedio configuracional, ambos equivalentes sobre la base del *Teorema Ergódico*

$$\bar{\rho}(z) = \left\langle \rho[z + h(\vec{r})] \right\rangle_{\text{tiempo}} = \left\langle \rho[z + h(\vec{r})] \right\rangle_{\text{config}} \quad (6.206)$$

Distinguimos así entre el término $\rho(z)$, al que denominaremos *perfil de densidad intrínseco*, que caracteriza una interfase estrictamente plana y el perfil de densidad de la interfase real $\bar{\rho}(z)$. La definición de tal concepto es todavía objeto de controversia, pero en los últimos tiempos se han realizado notables avances en su formulación y cálculo operativo [Tarazona y Chacón, 2004; Chacón y Tarazona, 2005; Duque et al., 2008]. La propia naturaleza del problema, podría simplificar el cálculo de estos promedios, ya que la enorme cantidad de ondas capilares presentes en cada instante, permite reemplazar los sumatorios de la ec. 6.205 por una convolución continua, pesada con una distribución de probabilidad $P[h(x)]$

$$\bar{\rho}(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho[z - h(x)] P[h(x)] dh(x) \quad (6.207)$$

que debido al origen esencialmente aleatorio de las oscilaciones, corresponde a una función de probabilidad gaussiana

$$P[h(x)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_h^2}} e^{-h^2(x)/2\sigma_h^2} \quad (6.208)$$

en donde puede demostrarse [Rowlinson y Widom, 2003; Hansen, 2003] que la anchura de la distribución, se expresa mediante

$$\sigma_h^2 = \frac{kT}{4\pi\gamma} \ln \left(\frac{q_{\max}^2 + \Lambda^{-2}}{q_{\min}^2 + \Lambda^{-2}} \right) \quad (6.209)$$

siendo γ la tensión superficial, Λ una *longitud de capilaridad* o dimensión a la cual comienzan a manifestarse tal tipo de fenómenos, definida por

$$\Lambda = \sqrt{\frac{\gamma}{g \Delta\rho_m}} \rightarrow \Lambda^{-2} = \frac{g \Delta\rho_m}{\gamma} \quad (6.210)$$

q , son los términos relacionados con la longitud de onda de las oscilaciones.

$$q_{\min} = \frac{2\pi}{L} \quad q_{\max} = \frac{2\pi}{L_0} \quad (6.211)$$

y $\Delta\rho_m$ la diferencia en la densidad másica de ambas fases.

La distancia L es la longitud de arista del plano XY , que lógicamente marca el límite máximo del tamaño de oscilación y L_0 una distancia correspondiente a las oscilaciones más pequeñas accesibles por el sistema, sin que hasta el momento se tenga una descripción teórica válida de su formulación y variabilidad [Sides et al., 1999]. Tan solo se sabe con certeza, mediante medida experimental y ajuste a las ecs. 6.209 – 6.211, que el valor de L_0 , se sitúa en torno a la distancia de separación promedio entre moléculas, que en un fluido condensado será del orden, o ligeramente superior, al diámetro molecular [Rowlinson y Widom, 2003]. Se sabe que también que, para la gravedad terrestre, $\Lambda^2 \gg L_0^2$, de lo que se desprende

$$\sigma_h^2 \simeq \frac{kT}{4\pi\gamma} \ln \left(\frac{4\pi^2/L_0^2}{4\pi^2/L^2 + g \Delta\rho_m/\gamma} \right) \quad (6.212)$$

En ausencia de gravedad, un caso típico en simulaciones, tendremos que el término Λ^{-2} se anula en la ec. 6.209, dejando abierta la puerta a una incómoda divergencia de σ_h cuando el tamaño del sistema se hace macroscópico

$$\sigma_h^2 \simeq \frac{kT}{4\pi\gamma} \ln \left(\frac{4\pi^2/L_0^2}{4\pi^2/L^2} \right) = \frac{kT}{2\pi\gamma} \ln \left(\frac{L}{L_0} \right) \quad (6.213)$$

En cualquier caso, este comportamiento ha sido plenamente demostrado por diversos autores, bien mediante simulaciones específicas [Müller y MacDowell, 2000; Chacón y Tarazona, 2005] en las que se analiza el valor cuadrático medio de los modos de Fourier correspondientes a la altura h de la interfase, observándose que responden expresión teórica esperada

$$\langle h(q)^2 \rangle = \frac{kT}{L^2 \gamma} \frac{1}{q^2} \quad (6.214)$$

o bien aquellas en las que directamente se investiga el ensanchamiento del perfil para valores crecientes del área de la celda $A=L^2$, y que resulta ser estrictamente proporcional a $\ln A$, como predice la ec. 6.213, y por tanto divergente para un área infinita [Lacasse *et al.*, 1998; Sides *et al.*, 1999; Aguado *et al.*, 2001; González-Melchor *et al.*, 2005]. No faltan incluso evidencias experimentales, más difíciles de obtener, en fluidos poliméricos confinados en recintos [Carrelli *et al.*, 2005].

En cualquier caso, el valor de σ_h no puede ser evaluado teóricamente, y al depender de la longitud L_0 , se comportará esencialmente como un parámetro experimental. De esta forma, el promedio convolutivo dado en la ec. 6.207, muestra una dependencia intrínseca con el tamaño físico del recinto inhomogéneo, algo que le impide ser plenamente coincidente con el perfil de densidad ofrecido por un modelo *DFT*, el cual no muestra esta dependencia. Parece por tanto razonable pensar que este tipo de soluciones *DFT* deberían ser modificadas para tener en cuenta el efecto de las ondas capilares, mediante el uso de la ec. 6.215.

6.5.2 Convolución analítica del perfil de densidad

La combinación de las ecs. 6.207 y 6.208, dan lugar a la convolución

$$\bar{\rho}(z, \sigma_z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_z^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(z-h) e^{-h^2/2\sigma_z^2} dh \quad (6.215)$$

Para resolver la integral, podemos comenzar por plantear el cambio de variable

$$t = z - h \quad \rightarrow \quad h = z - t \quad \rightarrow \quad dt = -dh \quad (6.216)$$

que redefine el intervalo de integración según

$$t = z - h = \begin{cases} h = -\infty & \rightarrow t = +\infty \\ h = z & \rightarrow t = 0 \\ h = +\infty & \rightarrow t = -\infty \end{cases} \quad (6.217)$$

y la convolución

$$\bar{\rho}(z, \sigma_z) = -\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_z^2}} \int_{+\infty}^{-\infty} \rho(t) e^{-(z-t)^2/2\sigma_z^2} dt \quad (6.218)$$

$$\bar{\rho}(z, \sigma_z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_z^2}} \left[\int_{-\infty}^{z_0} \rho(t) e^{-(z-t)^2/2\sigma_z^2} dt + \int_{z_0}^{+\infty} \rho(t) e^{-(z-t)^2/2\sigma_z^2} dt \right] \quad (6.219)$$

Utilizamos ahora como perfil de densidad intrínseco de la convolución, el perfil de la ec. 6.133, obtenido como solución analítica de nuestro modelo *LRDA*, que con el cambio de variable requerido, adquiere la forma

$$\rho(t) = \begin{cases} -\infty < t < z_0 \rightarrow t = z - h < z_0 \rightarrow \rho(t) = \rho_L - \frac{b_G}{(b_G + b_L)} (\rho_L - \rho_G) e^{b_L(t-z_0)} \\ z_0 > t > +\infty \rightarrow t = z - h > z_0 \rightarrow \rho(t) = \rho_G + \frac{b_L}{(b_G + b_L)} (\rho_L - \rho_G) e^{-b_G(t-z_0)} \end{cases} \quad (6.220)$$

y tras ser sustituido en la ec. 6.219, puede obtenerse una solución semianalítica que incluye a la función error

$$\begin{aligned} \bar{\rho}(z, \sigma_z) = & \frac{\rho_G}{2} + \frac{\rho_G}{2} \operatorname{Erf}\left(\frac{z-z_0}{\sigma_z\sqrt{2}}\right) + \frac{\rho_L}{2} - \frac{\rho_L}{2} \operatorname{Erf}\left(\frac{z-z_0}{\sigma_z\sqrt{2}}\right) \\ & + \frac{1}{2} \frac{b_L}{(b_G + b_L)} (\rho_L - \rho_G) e^{b_G\left(z_0 - z + \frac{b_G}{2}\sigma_z^2\right)} \left[1 - \operatorname{Erf}\left(\frac{z_0 - z + b_G\sigma_z^2}{\sigma_z\sqrt{2}}\right) \right] \\ & - \frac{1}{2} \frac{b_G}{(b_G + b_L)} (\rho_L - \rho_G) e^{b_L\left(z - z_0 + \frac{b_L}{2}\sigma_z^2\right)} \left[1 - \operatorname{Erf}\left(\frac{z - z_0 + b_L\sigma_z^2}{\sigma_z\sqrt{2}}\right) \right] \end{aligned} \quad (6.221)$$

con

$$\operatorname{Erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt \quad (6.222)$$

Podemos todavía reexpresar estos resultados de una forma más simétrica, para lo cual agrupamos los términos que son coincidentes con un perfil de densidad *tipo escalón (step)*

$$\rho(z) = \begin{cases} z < z_0 \rightarrow \rho_L \\ z = z_0 \rightarrow \frac{1}{2}(\rho_L + \rho_G) \\ z > z_0 \rightarrow \rho_G \end{cases} \quad (6.223)$$

al que le corresponde el perfil de densidad convolucionado (ρ_{step})

$$\bar{\rho}_{step}(z, \sigma_z) = \frac{1}{2}(\rho_G + \rho_L) - \frac{1}{2}(\rho_L - \rho_G) \operatorname{Erf}\left(\frac{z - z_0}{\sigma_z \sqrt{2}}\right) \quad (6.224)$$

y los que incluyen dependencia específica con las longitudes de correlación inversas de nuestro modelo (ρ_{corr})

$$\bar{\rho}_{corr}(z, \sigma_z) = \frac{1}{2} \frac{(\rho_L - \rho_G)}{(b_G + b_L)} \left\{ b_L e^{b_G \left(z_0 - z + \frac{b_G}{2} \sigma_z^2 \right)} \left[1 - \operatorname{Erf}\left(\frac{z_0 - z}{\sigma_z \sqrt{2}} + \frac{b_G \sigma_z}{\sqrt{2}} \right) \right] \right. \\ \left. - b_G e^{b_L \left(z - z_0 + \frac{b_L}{2} \sigma_z^2 \right)} \left[1 - \operatorname{Erf}\left(\frac{z - z_0}{\sigma_z \sqrt{2}} + \frac{b_L \sigma_z}{\sqrt{2}} \right) \right] \right\} \quad (6.225)$$

resultando para el conjunto

$$\bar{\rho}(z, \sigma_z) = \bar{\rho}_{step}(z, \sigma_z) + \bar{\rho}_{corr}(z, \sigma_z) \quad (6.226)$$

La representación gráfica de la ec. 6.226, Fig. 6.12, para varios valores de prueba de la dispersión σ_z , pone de manifiesto algunos de sus hábitos característicos de esta función. En primer lugar, el rasgo más patente es el ensanchamiento de los perfiles a medida que aumenta la dispersión, así como el efecto contrario, según el cual se recupera el perfil de densidad intrínseco de la ec. 6.133 a medida que la convolución adquiere una dispersión muy pequeña. Obsérvese también cómo en cualquier caso, la convolución no elimina la asimetría natural del perfil base, salvo para valores muy altos de σ_z , algo que resulta completamente conveniente para describir los datos experimentales.

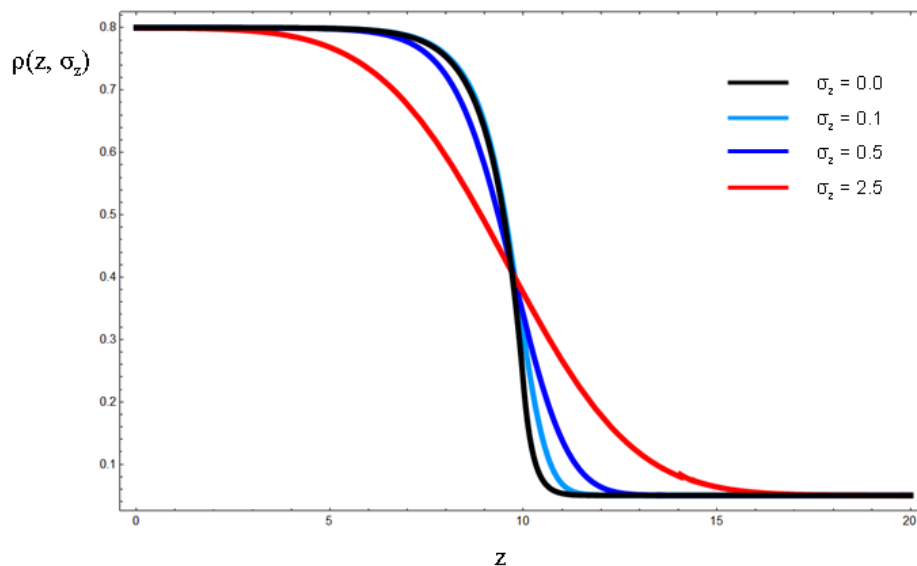


Figura 6.12: Perfiles de densidad (ec. 6.221), resultantes de la convolución sobre el perfil intrínseco del modelo *LRDA* con distintos valores de la dispersión σ_z . Los ejemplos corresponden a un fluido de *LJ*, para el que los parámetros toman los valores ($\rho_L = 0.80$, $\rho_G = 0.05$, $b_L = 1.25$, $b_G = 4.00$, $z_0 = 10.0$)

Este mismo análisis subjetivo puede confirmarse mediante estudio matemático de los límites asintóticos de la función convolucionada, en general factibles de calcular analíticamente

Límite de dispersión nula ($\sigma_z \rightarrow 0$): el perfil de densidad convolucionado, se hace idéntico al original. Para la contribución *step*, tenemos

$$\lim_{\sigma_z \rightarrow 0} \bar{\rho}_{step}(z, \sigma_z) = \frac{1}{2}(\rho_L + \rho_G) - \frac{1}{2}(\rho_L - \rho_G) \frac{|z - z_0|}{(z - z_0)} = \begin{cases} z < z_0 & \rightarrow \rho_L \\ z > z_0 & \rightarrow \rho_G \end{cases} \quad (6.227)$$

y para la contribución *corr*

$$\lim_{\sigma_z \rightarrow 0} \bar{\rho}_{corr}(z, \sigma_z) = \begin{cases} z < z_0 & \rightarrow \rho_L - \frac{b_G}{(b_G + b_L)}(\rho_L - \rho_G) e^{b_L(z - z_0)} \\ z > z_0 & \rightarrow \rho_G + \frac{b_L}{(b_G + b_L)}(\rho_L - \rho_G) e^{b_G(z_0 - z)} \end{cases} \quad (6.228)$$

de forma que el conjunto sea coincidente con la ec. 6.133

$$\lim_{\sigma_z \rightarrow 0} \bar{\rho}(z, \sigma_z) \equiv \rho(z) = \begin{cases} z < z_0 & \rightarrow \rho_L - \frac{b_G}{(b_G + b_L)}(\rho_L - \rho_G) e^{b_L(z - z_0)} \\ z > z_0 & \rightarrow \rho_G + \frac{b_L}{(b_G + b_L)}(\rho_L - \rho_G) e^{b_G(z_0 - z)} \end{cases} \quad (6.229)$$

Límite de dispersión infinita ($\sigma_z \rightarrow \infty$): el perfil convolucionado se aplanar hasta un valor horizontal constante, igual a la semisuma de densidades. Para la contribución *step*, tenemos

$$\lim_{\sigma_z \rightarrow \infty} \bar{\rho}_{step}(z, \sigma_z) = \frac{1}{2}(\rho_G + \rho_L) + \frac{1}{2}(\rho_G - \rho_L) \lim_{\sigma \rightarrow \infty} \text{Erf}\left(\frac{z - z_0}{\sigma_z \sqrt{2}}\right) \quad (6.230)$$

donde

$$\lim_{\sigma_z \rightarrow \infty} \text{Erf}\left(\frac{z - z_0}{\sigma_z \sqrt{2}}\right) = 0 \quad (6.231)$$

resultando

$$\lim_{\sigma_z \rightarrow \infty} \bar{\rho}_{step}(z, \sigma_z) = \frac{1}{2}(\rho_G + \rho_L) \quad (6.232)$$

y para la contribución *corr*, teniendo en cuenta que se verifica el límite

$$\lim_{\sigma_z \rightarrow \infty} e^{\frac{b^2 \sigma_z^2}{2}} \left[1 - \text{Erf} \left(\frac{z_0 - z + b \sigma_z^2}{\sigma_z \sqrt{2}} \right) \right] = 0 \quad (6.233)$$

tendremos

$$\lim_{\sigma_z \rightarrow \infty} \bar{\rho}_{corr}(z, \sigma_z) = 0 \quad (6.234)$$

siendo el conjunto

$$\lim_{\sigma_z \rightarrow \infty} \bar{\rho}(z, \sigma_z) = \frac{1}{2}(\rho_G + \rho_L) \quad (6.235)$$

También resulta factible calcular algunos valores característicos, que pueden resultar de interés para comprender el comportamiento general de este perfil convolucionado:

- El valor en el punto de contacto $z = z_0$ es

$$\begin{aligned} \bar{\rho}(z_0, \sigma_z) = & \frac{1}{2}(\rho_L + \rho_G) \\ & + \frac{1}{2} \frac{(\rho_L - \rho_G)}{(b_G + b_L)} \left\{ b_L e^{\frac{b_G^2 \sigma_z^2}{2}} \left[1 - \text{Erf} \left(\frac{b_G \sigma_z}{\sqrt{2}} \right) \right] - b_G e^{\frac{b_L^2 \sigma_z^2}{2}} \left[1 - \text{Erf} \left(\frac{b_L \sigma_z}{\sqrt{2}} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (6.236)$$

y solo para el caso especial donde $\sigma = 0$, se hace coincidente con el valor esperado para el perfil de densidad original, ec. 6.137, ya que

$$\lim_{\sigma_z \rightarrow 0} \bar{\rho}(z_0, \sigma_z) = \frac{b_G \rho_G + b_L \rho_L}{b_G + b_L} \equiv \rho(z_0) \quad (6.237)$$

o bien, en el límite de dispersiones muy grandes

$$\lim_{\sigma \rightarrow \infty} \bar{\rho}(z_0, \sigma_z) = \frac{1}{2}(\rho_G + \rho_L) \quad (6.238)$$

- Si los parámetros b_L y b_G se hacen idénticos ($b_L = b_G = b$), tendremos una función de carácter antisimétrico

$$\bar{\rho}_{step}(z, \sigma_z) = \frac{1}{2}(\rho_L + \rho_G) - \frac{1}{2}(\rho_L - \rho_G) \operatorname{Erf}\left(\frac{z - z_0}{\sigma_z \sqrt{2}}\right) \quad (6.239)$$

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_{corr}(z, \sigma_z) = \frac{(\rho_L - \rho_G)}{4} e^{\frac{b^2 \sigma_z^2}{2}} & \left\{ e^{-b(z-z_0)} \left[1 - \operatorname{Erf}\left(\frac{z_0 - z + b \sigma_z^2}{\sigma_z \sqrt{2}}\right) \right] \right. \\ & \left. - e^{b(z-z_0)} \left[1 - \operatorname{Erf}\left(\frac{z - z_0 + b \sigma_z^2}{\sigma_z \sqrt{2}}\right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (6.240)$$

con sendas ramas situadas por encima y por debajo de la asíntota horizontal

$$\bar{\rho}(z_0, \sigma_z) = \frac{1}{2}(\rho_G + \rho_L) \quad \forall \sigma_z \quad (6.241)$$

siendo este resultado, el valor esperable en la ec. 6.237, cuando $b_G = b_L$.

- Si los parámetros b_L y b_G tienden simultáneamente a infinito, se recupera el comportamiento de la función escalón

$$\lim_{b_G \rightarrow \infty} \lim_{b_L \rightarrow \infty} \bar{\rho}(z, \sigma_z) = \frac{1}{2}(\rho_G + \rho_L) + \frac{1}{2}(\rho_G - \rho_L) \operatorname{Erf}\left(\frac{z - z_0}{\sigma_z \sqrt{2}}\right) \equiv \bar{\rho}_{step}(z, \sigma_z) \quad (6.242)$$

Finalmente, en la Fig. 6.13, hemos representado la diferencia entre el perfil de densidad convolucionado ec. 6.221 y el perfil de densidad intrínseco ec. 6.133, y a partir de ella, podremos analizar la diferencia entre ambos. Como ya se ha hecho notar, para $\sigma_z = 0$, la convolución y el perfil base coinciden, pero a medida que se incrementa el valor de σ_z , las diferencias entre ambas funciones, se van acentuando. Obsérvese en cualquier caso la estructura asimétrica que presentan las contribuciones del líquido (izquierda) con respecto a las del vapor (derecha).

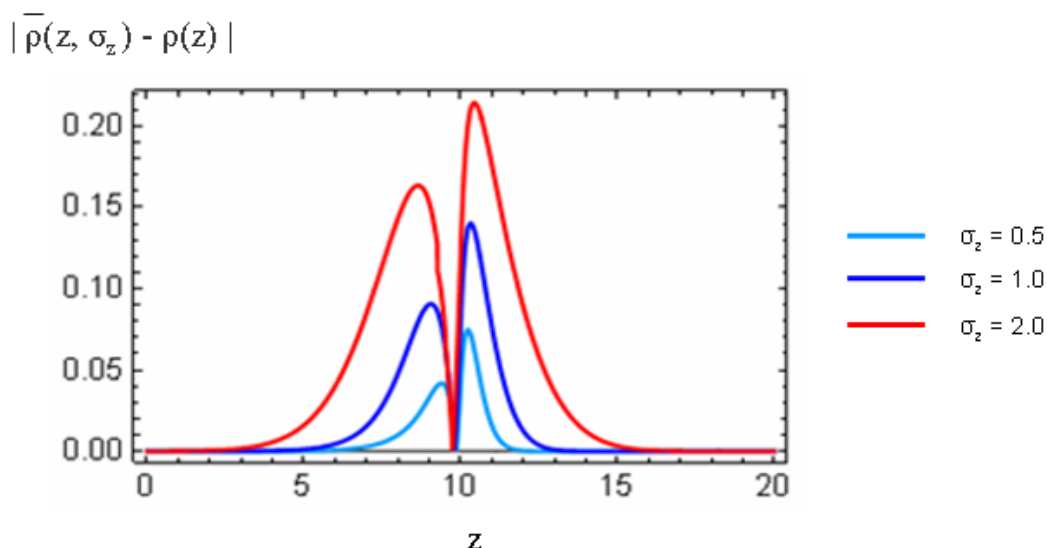


Figura 6.13: Valor absoluto de la diferencia entre los perfiles convolucionados, ec. 6.221 y los perfiles intrínsecos del modelo $LRDA$, ec. 6.133. Los cálculos se han referido al sistema LJ con $\rho_L = 0.80$, $\rho_G = 0.05$, $b_L = 1.25$, $b_G = 4.00$ y $z_0 = 10.0$

6.6 Análisis teórico de fenómenos interfaciales en dominios planos

La predicción teórica cuantitativa de diversos fenómenos interfaciales, tiene en la actualidad un enorme interés, tanto de carácter práctico, como para contribuir al avance y consolidación más definitiva del formalismo teórico en esta área, que solo en décadas recientes está alcanzando este tipo de logros prácticos. En este mismo sentido, no deja de tener una influencia significativa la gran dificultad inherente a los fenómenos interfaciales para ser medidos experimentalmente [Li *et al.*, 2004; Scherble *et al.*, 1999; Kerle *et al.*, 1996].

Desde un punto de vista conceptual, podríamos señalar que las primeras predicciones teóricas de propiedades interfaciales, tales como perfiles de densidad, tensión superficial o energía de nucleación, fueron realizadas a través del modelo de gradiente cuadrado (SGA), el cual ha sido un pilar básico en este terreno desde su consolidación definitiva a partir de la segunda mitad del siglo XX [Cahn y Hilliard, 1959]. Sin duda gran parte de su éxito radica en la sencillez de sus expresiones finales, ec 6.80 y 6.209, y en la relativamente simple argumentación teórica que las acompaña. Aun así, adolece a nuestro modo de ver, de al menos dos deficiencias significativas, tales como el requerimiento de hasta dos parámetros de valor esencialmente desconocido, resultado de las aproximaciones inherentes al modelo, que deben ser inevitablemente fijados mediante ajuste a propiedades experimentales. Si bien el recurso al ajuste numérico de datos es realmente habitual para completar el estudio de sistemas complejos, donde es muy difícil tener una información detallada a nivel molecular, y de hecho constituye una muy poderosa herramienta predictiva en el ámbito de los fluidos moleculares (ver capítulos 4 y 5 de esta tesis), en el caso de los modelos de tipo SGA , es en realidad un recurso que sirve para compensar un desconocimiento parcial de los fenómenos subyacentes en equilibrios interfaciales.

En efecto, por una parte el parámetro ξ o *longitud de correlación* de las ecs. 6.64 y 6.80, debe ser ajustado ya que su propio origen teórico no está bien definido. Se sabe cercanamente relacionado con el segundo momento de la función de correlación directa, pero el modelo no permite especificar bajo qué condiciones termodinámicas debe ser aplicado. Surgen así diversas alternativas prácticas, todas ellas ad hoc, tales como [Evans, 1992]

$$m = \frac{1}{6\beta} \int_0^\infty 4\pi r^4 c(r, \rho_\infty) dr \quad \rightarrow \quad \begin{cases} m = \frac{1}{2} [m(\rho_L) + m(\rho_G)] \\ m = m\left(\frac{\rho_L + \rho_G}{2}\right) \end{cases} \quad (6.243)$$

si bien ninguna de ellas acierta plenamente con el valor correcto para describir los resultados experimentales o tan siquiera de simulación.

Un segundo inconveniente del modelo *SGA* se deriva directamente del deficiente conocimiento de la energía libre en sistemas inhomogéneos. Para suplirlo, se apuesta por realizar una interpretación semiempírica del fenómeno, a través del comportamiento simple que presenta la densidad de gran potencial $\omega(\rho)$ a lo largo de la curva de coexistencia líquido – vapor, y que en las cercanías de punto crítico, recuerda el hábito de una función cuártica [Evans, 1992; Rowlinson y Widom, 2003; Hansen, 2003; Hansen y MacDonald, 2006; Cahn y Hilliard, 1959]. Se recurre así a construir la función $W(\rho)$, ver ec. 6.59, de la que es posible deducir indirectamente el comportamiento de la densidad de energía libre total del sistema. Este planteamiento, no deja de ser una aproximación drástica, sobre todo al alejarnos del punto crítico, y que en definitiva motiva la inclusión de un nuevo parámetro C , de origen y significado incierto, que obliga a su identificación por ajuste a datos experimentales. Posteriores reelaboraciones de esta idea han sido presentadas mediante modelos de doble parábola e incluso de triple parábola, independientes para las fases y la interfase [Iwamatsu, 1993; Gránásy y Oxtoby, 2000, Iwamatsu, 2009], pero siempre bajo la óptica de una aproximación de carácter práctico.

Más aun las conclusiones a las que llega el modelo *SGA* adolecen de un importante problema estructural, tal es la compleja simetría, en realidad antisimetría, que exhiben las ramas del gas y del líquido en los perfiles de densidad. En efecto, el modelo *SGA* no permite la discusión acerca del punto central de la distribución, que nosotros hemos venido denominando z_0 , ya que viene forzosamente fijado en la distancia para la cual se alcanza la semisuma de densidades entre el líquido y el vapor. Si bien el hábito de los perfiles de densidad es bastante próximo al de una tangente hiperbólica, no alcanzan la completa simetría de reflexión que presupone el modelo *SGA*. En efecto, en las Fig. 6.14 y 6.15, podemos ver representaciones gráficas de perfiles obtenidos por simulación en diferentes modelos de potencial de Kihara, a los cuales se ha practicado una doble reflexión de la rama líquida hasta superponerla con la del vapor. Observamos claramente la no concordancia de ambas ramas, precisamente en la región cercana al punto central z_0 para el que se verifica $\rho(z_0) = (\rho_L + \rho_G)/2$, lo que nos lleva a considerar la conveniencia de trabajar con modelos teóricos donde esta asimetría se recoja de forma espontánea. Esta falta de concordancia es especialmente acusada en los sistemas donde la componente atractiva del potencial es más intensa (pequeños valores de x_s), así como al disminuir la temperatura. Parece evidente que las asimetrías del perfil, se manifiestan especialmente intensas en sistemas y condiciones donde predominan las interacciones atractivas entre moléculas.

El siguiente gran bloque de modelos utilizado en la predicción de propiedades interfaciales es el que recurre al formalismo de las teorías de la densidad funcional (*DFT*), un potente y sólido desarrollo teórico fundamentado en la definición explícita de la energía libre del sistema inhomogéneo. Desafortunadamente esta vía tampoco está exenta de dificultades e incluso de imprecisión teórica. En efecto, en primer lugar no está plenamente fijada la funcionalidad de la energía libre de sistemas inhomogéneos con partículas que presentan interacción mutua. Suele recurrirse a la convención de que la energía libre de un sistema inhomogéneo es formalmente la misma que en sistemas homogéneos, de forma que basta el reemplazo de la densidad homogénea del bulk por la del perfil de densidad de un sistema inhomogéneo $\rho \rightarrow \rho(r)$ para tener expresiones válidas en este último contexto. Esto abre la posibilidad de poder trabajar con todo el formalismo perturbativo que tan magníficos resultados proporciona en sistemas homogéneos [Tang, Tong y Lu, 1997, Tang y Lu, 2001; Tang, 2003, 2005, 2007], de lo cual hemos dado extensas explicaciones en los capítulos 3, 4, y 5. Un subapartado propio dentro de estos métodos perturbativos en sistemas inhomogéneos, corresponde sin duda al uso de expresiones que derivan directamente desde el formalismo *TPA* y las *eos* de tipo *SAFT* [Gloor, Blas, Martín del Río, de Miguel y Jackson, 2002; 2004]. Este conjunto de métodos es comprobadamente robusto, relativamente simple de manejar a través de expresiones analíticas, y abre la puerta a la descripción de cadenas moleculares complejas, incluso con interacciones fuertemente atractivas. Es por ello que en los últimos años ha tenido un gran desarrollo la aplicación del formalismo *SAFT* al análisis de sistemas inhomogéneos, y pese al innegable éxito de sus resultados, cabe puntualizar que esta vía probablemente tampoco sea el cierre definitivo de la cuestión ya que no deja de ser una aproximación de partida que la densidad de energía libre inhomogénea, venga descrita por expresiones de tipo *SAFT*. De hecho es posible ver como otras alternativas más simples y menos fundamentadas, pueden alcanzar resultados semejantes en moléculas complejas como los hidrocarburos y sus mezclas [Cornelisse et al., 1993, 1996; Oliveira et al., 2008; Queimada et al., 2005]. Podríamos además reflexionar sobre el hecho de que todos los planteamientos de la *DFT* basados en perturbaciones, desembocan inevitablemente en expresiones matemáticas que deben ser resueltas numéricamente. La ausencia de soluciones analíticas no constituye en sí mismo un aspecto negativo, pero en este caso podría estar contribuyendo a la opacidad de los fenómenos que subyacen en los procesos interfaciales. En particular sobre la cual es la verdadera equivalencia entre propiedades homogéneas e inhomogéneas de las fases en equilibrio.

Una tercera vía de abordar los fenómenos interfaciales podría estar representada por el recurso a ecuaciones integrales aplicadas a sistemas inhomogéneos. Sin duda es la alternativa más compleja, e inevitablemente sujeta a cálculo numérico, pero que podría estar mucho más justificada en aquellos casos, como fluidos confinados en poros de paredes duras, donde los perfiles de densidad exhiben una rápida oscilación [Evans, 1992]. Aun así parece que ciertos resultados estrictamente perturbativos, podrían estar alcanzando resultados equivalentes por una vía algo más simple [Tang, 2005, 2007].

Por nuestra parte, en este capítulo, hemos abordado el estudio de los fenómenos interfaciales mediante un formalismo basado en funciones de correlación, tal como se ha presentado en el epígrafe 6.3. De este tipo de desarrollo nos gustaría destacar en este momento los siguientes aspectos:

- Las aproximaciones básicas en cuanto a la reinterpretación de la estructura inhomogénea en términos de propiedades homogéneas, se realizan estrictamente a nivel de funciones de correlación, admitiendo que la *DCF* de primer y segundo orden de un sistema inhomogéneo puede expresarse como un desarrollo en serie de términos homogéneos (ver ec. 6.91).

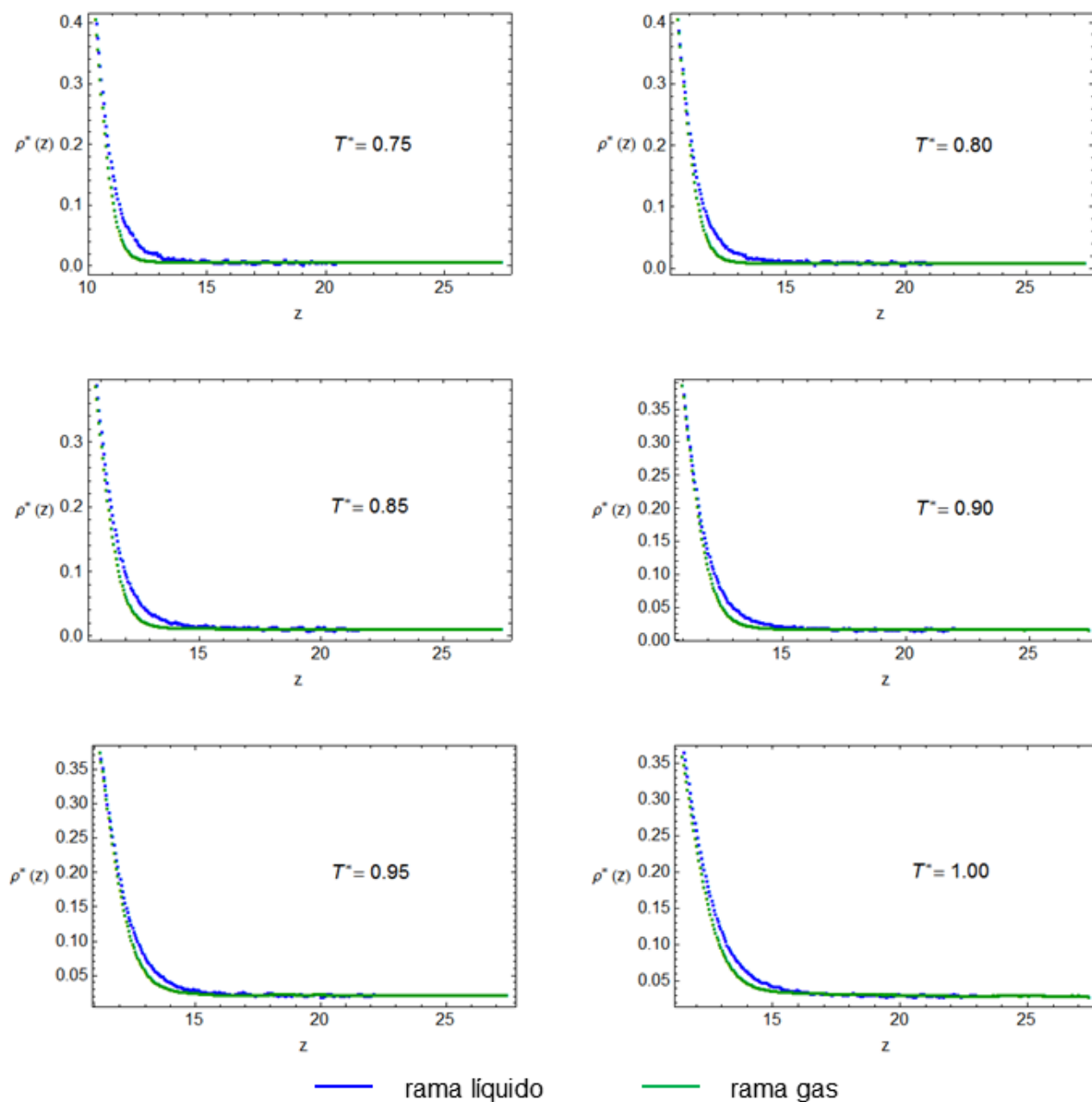


Figura 6.14: Superposición de las ramas de perfil de densidad (simulación) correspondientes al líquido y al vapor de un sistema de partículas con potencial de Kihara $x_s = 0.0$ (Lennard-Jones)

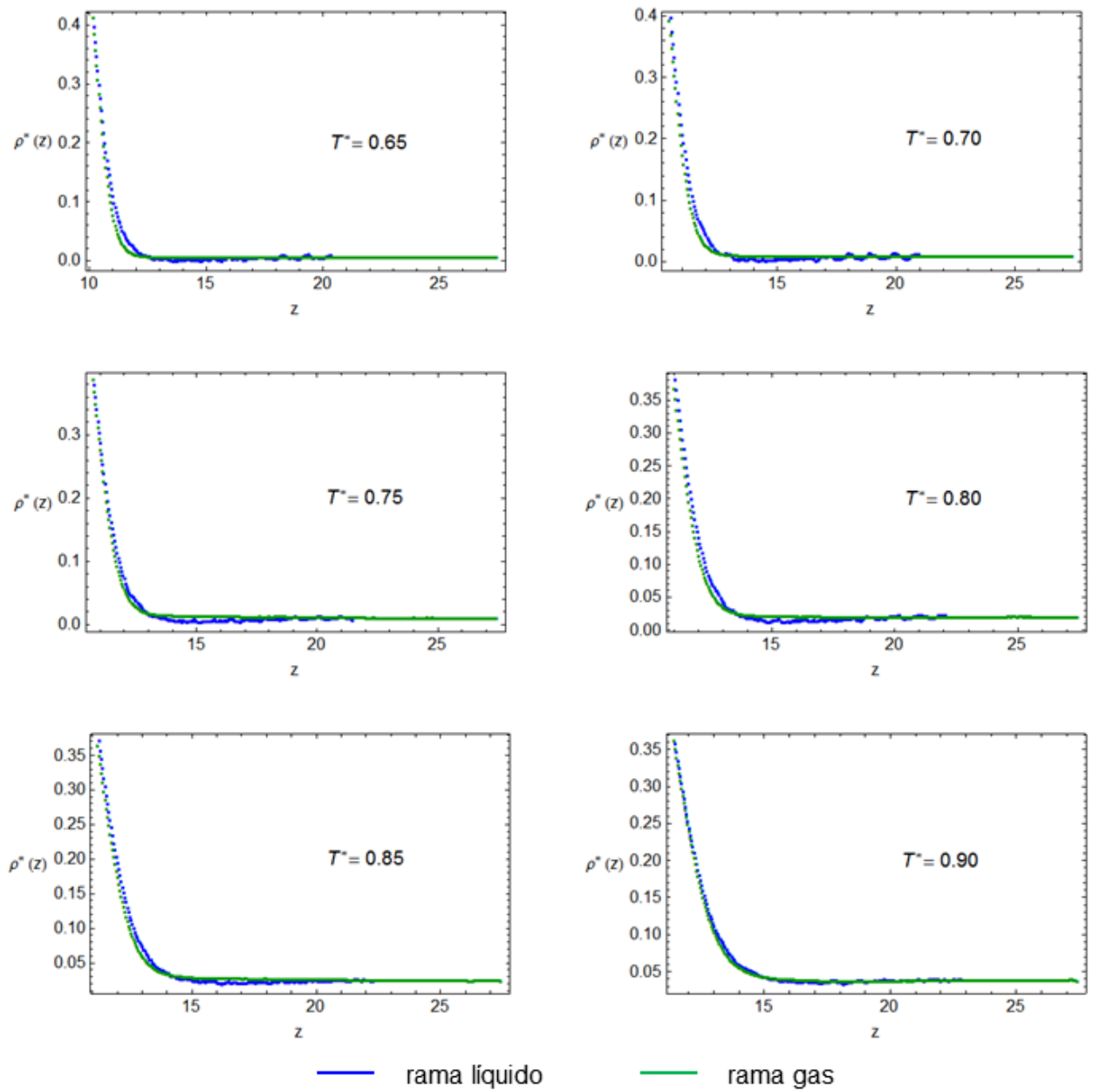


Figura 6.15: Superposición de las ramas de perfil de densidad (simulación) correspondientes al líquido y al vapor de un sistema de partículas con potencial de Kihara $x_s = 0.1$

- El modelo ya no presenta posteriores aproximaciones conceptuales, sino algunas simplificaciones de cálculo, entre ellas el conveniente truncamiento de los desarrollos en serie, en términos de segundo orden (ec. 6.110), así como la linealización de ciertas funciones, ec. 6.116. Sin duda ambas tendrán una influencia negativa en la calidad de los resultados, pero de alcance moderado, al menos en la descripción de las interfases líquido-vapor, como más adelante tendremos ocasión de discutir.
- Los resultados obtenidos por nuestro modelo *LRDA*, son completamente analíticos y presentados de forma compacta, tanto para los perfiles de densidad como para la tensión superficial. Más aún, el recurso a las técnicas perturbativas *MSA* desarrolladas por Tang y colaboradores [Tang, 2003, 2005, 2007], resuelve la siempre complicada cuestión del cálculo de las funciones de correlación de segundo orden. Como ya hemos venido señalando a lo largo de esta tesis, hemos logrado el cálculo analítico y altamente preciso de las funciones de correlación para el sistema Kihara de núcleo x , arbitrario, uno de cuyos casos particulares es el habitual potencial de Lennard-Jones. En el *Apéndice B* se muestra una extensa descripción de cómo se realizan el cálculo de la *DFC*, así como de los momentos de orden n sobre la misma.

Conviene señalar que las mismas soluciones obtenidas con nuestro modelo para el perfil de densidad, tanto en el caso plano ec. 6.133, como en el de superficie esférica, ec. 6.159, ya eran conocidas con anterioridad [Iwamatsu, 1993], si bien habían sido obtenidas a través de un procedimiento bastante diferente. Este autor parte estrictamente del formalismo de la *SGA* y la novedad central de su desarrollo es considerar una aproximación para la densidad de gran potencial, definida mediante sendas parábolas independientes en el tramo líquido y en el de vapor

$$\omega(\rho) = \begin{cases} \rho < \rho_m & \rightarrow \frac{A_{liq}}{2} (\rho - \rho_{liq})^2 - B \Delta\mu \rho \\ \rho > \rho_m & \rightarrow \frac{A_{gas}}{2} (\rho - \rho_{gas})^2 - B \Delta\mu \rho \end{cases} \quad (6.244)$$

Las constantes A_{liq} , A_{gas} y B , son obtenidas analíticamente mediante diversas condiciones de continuidad para el perfil de densidad. Obsérvese que el modelo *SGA* original, consideraba una cuartica única y continua para describir la función $\omega(\rho)$, como se aprecia en la ec. 6.59. No dejó de sorprendernos al comprobar que los resultados obtenidos por Iwamatsu, se corresponden con nuestras ecs. 6.133 y 6.159, si bien en su caso se fundamentan en una intuición apriorística sobre el comportamiento de $\omega(\rho)$, y en el nuestro es el resultado natural de la solución de las ecuaciones del desarrollo sobre la función de correlación directa. En este sentido, el truncamiento de la serie en términos de segundo orden de nuestro modelo, se puede considerar equivalente en resultados a los llamados de *doble parábola*. Aun así, la solución de nuestro modelo (*LRDA*) desemboca de forma natural en una corrección de mayor orden, si deshacemos la linealización practicada en la ec. 6.116, mientras que el de doble parábola carece de una mejora directa sin cambiar las suposiciones plausibles de partida. En efecto, tendríamos la posibilidad de trabajar con soluciones tales que

$$\rho(z) \rightarrow \rho_{\infty} \exp\{\mathbb{C}_0[\rho(z) - \rho_{\infty}] + \mathbb{C}_2 \rho''(z)\} \quad (6.245)$$

en donde tras sustituir la ec. 6.133, en su forma más general, su derivada segunda, y la relación existente entre los términos b_{λ} y los momentos de la *DFC*, tendríamos

$$\rho(z) = \begin{cases} z < z_0 & \rightarrow \rho_L \exp\left[\frac{A_L}{\rho_L} e^{b_L(z-z_0)}\right] \\ z > z_0 & \rightarrow \rho_G \exp\left[\frac{A_G}{\rho_G} e^{-b_G(z-z_0)}\right] \end{cases} \quad (6.246)$$

a la que debe imponerse de nuevo la doble condición de continuidad en z_0

$$\begin{cases} \rho_L(z_0) = \rho_G(z_0) \\ \rho_L'(z_0) = \rho_G'(z_0) \end{cases} \quad (6.247)$$

El resultado es una función exponencial con argumento también exponencial. Se trata en definitiva de una solución con mayores dificultades para someterla a posteriores transformaciones de cálculo (integración, derivación, convolución, etc.) que se aleja de los objetivos de simplicidad y resultados analíticos que buscamos con nuestro modelo. Una simple exploración preliminar de estas soluciones, muestra un mejor comportamiento de cara a reproducir los datos experimentales de perfil de densidad, especialmente en la región de “codos”, donde se produce un cambio abrupto de curvatura, que la solución base, ec. 6.133, tiene dificultades para reproducir.

En otro orden de cosas, cabe señalar que la vía del desarrollo de soluciones para el perfil de densidad a través del cálculo de funciones de correlación, ha sido también explorada con anterioridad, bien a través de un planteamiento perturbativo [Tang 2005, 2007] o mediante la jerarquía de funciones de correlación que nosotros manejamos [Zhou, 2002]. Este último autor resuelve numéricamente una ecuación integrodiferencial, equivalente a la ec. 6.115, donde el valor de la función correlación par se obtiene externamente, mediante solución también numérica, de la ecuación Percus-Yevik [McQuarrie, 2000; Hansen y MacDonald, 2006]. Nuestro desarrollo ha sido establecido de manera independiente, de hecho ignorando la existencia previa de estos resultados, con los que a la postre se ha podido verificar la concordancia de las expresiones obtenidas.

6.6.1 Perfiles de densidad en interfases planas para sistemas de Kihara

En el Capítulo 2 se ha descrito el estudio de simulación que se ha realizado sobre el sistema Kihara para cuatro valores diferentes del núcleo duro interno. Las simulaciones fueron realizadas tanto en

fase única homogénea como en equilibrio de fases líquido-vapor. En este último caso, se han determinado también los perfiles de densidad en la coexistencia de ambas fases. Como ya se indicó, la celda de simulación es prismática con sección cuadrada. En el interior de la misma, se forzaron las condiciones para la presencia de un dominio líquido central, rodeado de sendas regiones de vapor en equilibrio, que se sitúa en los extremos del prisma. Como es lógico, la interfase de este sistema corresponde a lo que llamamos un caso *plano*, es decir, la región de interfase está constituida por un prisma de espesor diferencial (una cuasi-lámina) de extensión ilimitada (modelizada mediante la repetición periódica de la celdilla de simulación), dentro de la cual la densidad cambia rápidamente desde la región del líquido a la del vapor. Para la descripción matemática de este tipo de perfil, basta solamente con una variable de distancia, que coincidirá con el principal eje axial de la celda, al que denominamos z . Es por ello que este tipo de perfiles también son denominados *monodimensionales*. Podemos distinguirlos así de la situación de equilibrio que se produciría, por ejemplo entre una gota esférica de líquido, rodeada de su vapor en equilibrio. La interfase, será también un dominio de espesor diferencial, pero esta vez curvado y envolvente de la esfera central. Para describir este tipo de perfiles, necesitamos también el concurso de una sola variable radial, pero si se tratara de un caso más general, carente de simetría esférica, se hará necesaria la utilización de dos o más variables espaciales. Lógicamente el caso esférico resulta ser completamente equivalente al caso plano si el tamaño de gota se hace suficientemente grande, tal como podría comprobarse tomando cuidadosamente el límite de grandes radios de las ecs. 6.159, 6.163 y 6.164.

Como se ha comentado en epígrafes diferentes, disponemos de diversas expresiones teóricas para predecir los perfiles de densidad obtenidos por simulación para diferentes potenciales de Kihara. Básicamente compararemos los resultados que se derivan directamente de nuestro modelo *LRDA*

$$\rho(z) = \begin{cases} z < z_0 \rightarrow \rho_L - \frac{b_G}{(b_G + b_L)}(\rho_L - \rho_G)e^{b_L(z-z_0)} \\ z > z_0 \rightarrow \rho_G + \frac{b_L}{(b_G + b_L)}(\rho_L - \rho_G)e^{-b_G(z-z_0)} \end{cases} \quad (6.248)$$

y los sometidos a un proceso de convolución para tener en cuenta la influencia de las ondas capilares

$$\begin{aligned} \bar{\rho}(z, \sigma_z) = & \frac{\rho_G}{2} + \frac{\rho_G}{2} \operatorname{Erf}\left(\frac{z-z_0}{\sigma_z\sqrt{2}}\right) + \frac{\rho_L}{2} - \frac{\rho_L}{2} \operatorname{Erf}\left(\frac{z-z_0}{\sigma_z\sqrt{2}}\right) \\ & + \frac{1}{2} \frac{b_L}{(b_G + b_L)}(\rho_L - \rho_G)e^{b_G\left(z_0-z+\frac{b_G}{2}\sigma_z^2\right)} \left[1 - \operatorname{Erf}\left(\frac{z_0-z+b_G\sigma_z^2}{\sigma_z\sqrt{2}}\right)\right] \\ & - \frac{1}{2} \frac{b_G}{(b_G + b_L)}(\rho_L - \rho_G)e^{b_L\left(z-z_0+\frac{b_L}{2}\sigma_z^2\right)} \left[1 - \operatorname{Erf}\left(\frac{z-z_0+b_L\sigma_z^2}{\sigma_z\sqrt{2}}\right)\right] \end{aligned} \quad (6.249)$$

Como ya se indicó, los coeficientes b_L , b_G , son obtenidos a través de las ecs. 6.107, 6.108 y 6.121, gracias al concurso de los momentos de orden cero y dos, sobre la función de correlación directa. Las expresiones para dichos momentos, se encuentran recogidas en el *Apéndice B*. Para todos estos

cálculos, se hace necesario disponer de las densidades de coexistencia de ambas fases. Quizás la opción más simple sería recurrir a los datos obtenidos por simulación, pero hemos preferido mantener todo el cálculo en el dominio estrictamente teórico. De esta forma las densidades de coexistencia han sido calculadas previamente mediante la *eos* analítica de Kihara que hemos presentado en el Capítulo 3. Esta ecuación de estado es capaz de efectuar predicciones muy acertadas de las densidades de equilibrio, al menos hasta temperaturas no superiores a 0.85 veces la temperatura crítica del sistema.

La predicción de perfiles mediante las expresiones convolucionadas, ec. 6.221, requieren algo más de complejidad, ya que además de las densidades de equilibrio ρ_λ y de los parámetros b_λ , también es necesario disponer del valor de σ_z o anchura de la distribución de ondas capilares. Ya hemos planteado el desconocimiento teórico acerca de este parámetro, sin que hasta el momento se disponga para él, de otra información que no sea de carácter experimental. Se sabe cual es su orden de magnitud [Rowlinson y Widom, 2003], pero este valor cambia de un sistema a otro y está sujeto a la influencia de la temperatura, con lo cual es escasamente operativo fijar un valor a priori plausible. Para solventar esta limitación, hemos optado por un procedimiento mixto: por una parte todos los parámetros del modelo son calculados teóricamente y se mantienen fijados en un posterior proceso de ajuste del parámetro σ_z a los datos experimentales de simulación. Los valores encontrados para σ_z tienen un hábito de variación suave y coherente, en consonancia con la forma general de la ecuación teórica

$$\langle \sigma_z^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi\gamma} \ln\left(\frac{L}{L_0}\right)} \quad (6.250)$$

y puesto que γ es una función acotada entre su valor extremo, a la temperatura triple del sistema, y el valor nulo que alcanza en el punto crítico, puede ser razonablemente descrita por una función de la forma

$$\gamma(T^*) \approx a_1(T^* - T_c^*) + a_2(T^* - T_c^*)^3 \quad (6.251)$$

que da cuenta de la divergencia que manifiesta σ_z en el punto crítico

$$\sigma_z \simeq \langle \sigma_z^2 \rangle^{1/2} \rightarrow \sigma_z = \sqrt{\frac{a_3 T^*}{a_1(T^* - T_c^*) + a_2(T^* - T_c^*)^3}} \quad (6.252)$$

En la Fig 6.16 puede verse el hábito encontrado para la función σ_z en su evolución con la temperatura reducida para distintos potenciales de Kihara

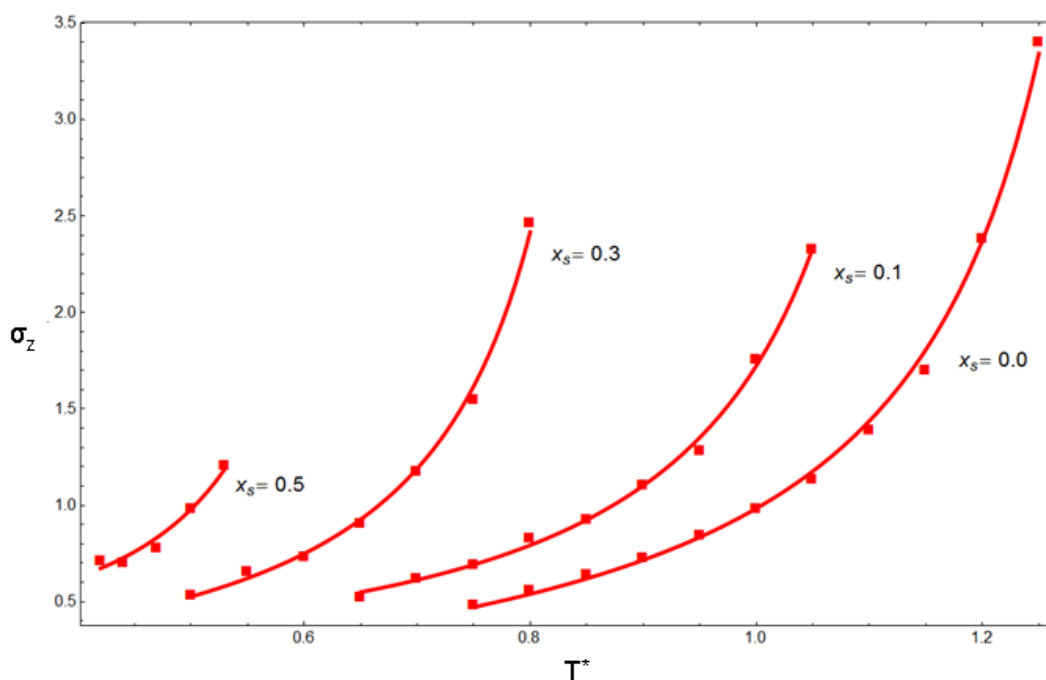


Figura 6.16: Evolución de σ_z , anchura de la distribución gaussiana de ondas capilares, en su evolución con la temperatura reducida, obtenida por ajuste a datos de simulación para distintos valores del núcleo duro x_s de un potencial de Kihara.

En las Figs. 6.17 – 6.19 se muestran las predicciones de los perfiles de densidad obtenidos con los modelos que hemos desarrollado. Observamos como la descripción de los perfiles de simulación se realiza con razonable aproximación, sobre todo para pequeños valores del núcleo interno x_s , y temperaturas alejadas del punto crítico, estando situadas las principales desviaciones en la región de los “codos” del perfil, allí donde la curvatura cambia muy rápidamente de casi vertical a casi horizontal. Cabe asumir la existencia de ligeros errores en la predicción de la *DFC* y sus integrales de momento, pero como se ha comprobado en numerosos ejemplos anteriores, el desarrollo perturbativo *MSA*, produce resultados altamente acertados, por lo que estos efectos podrían tener escasa influencia en los resultados finales. Algo más evidente es la inexactitud en el cálculo de las densidades de equilibrio, que constituyen los límites asintóticos de los perfiles, y que también redundan en una ligera imprecisión de los valores de b_L y b_G . Aun así el origen de las deficiencias observadas en las predicciones se encuentra en la propia estructura matemática del modelo *LRDA*. En este sentido recordamos que las funciones de correlación han sido aproximadas por un desarrollo de segundo orden y la ecuación en la que se resuelve la densidad, ha sido sometida a un proceso de linealización. Aun así, es posible argumentar que el comportamiento del modelo no es demasiado deficiente, sino que se requiere una complejidad adicional.

En efecto, los resultados de convolución son mucho mejores que los obtenidos con los perfiles intrínsecos de la ec. 6.133. Somos conscientes de que en el ajuste del parámetro σ_z se pueden enmascarar algunas deficiencias del modelo, pero cabe señalar que el paso desde los perfiles intrínsecos del modelo *LRDA* y los convolucionados hay un enorme avance en la mejora de los resultados. Se observa en general con estos últimos una clara tendencia a obtener perfiles más

ensanchados, pero que permiten una mejor adecuación al hábito experimental de los mismos, sobre todo en la dificultosa región de los codos, donde los perfiles de densidad cambian abruptamente su curvatura. En este mismo sentido, puede también comprobarse que los resultados obtenidos mediante un ajuste empírico completo de los cinco parámetros que determinan el perfil de densidad ($b_L, b_G, \rho_L, \rho_G, z_0$) no llega a ofrecer la misma calidad de resultados que los obtenidos con el perfil de densidad convolucionado y un solo parámetro ajustable. Parece por tanto claro la conveniencia de utilizar estos últimos para describir la compleja fenomenología que subyace en este tipo de fenómenos.

Son frecuentes las publicaciones donde los perfiles de densidad experimentales y de simulación son considerados simples funciones antisimétricas [Sampayo *et al.*, 2010; Arcidiacono y Poulikakos, 2004; Lutsko, 2008; Lacasse *et al.*, 1998], construidas a partir de una tangente hiperbólica, ec. 6.68, o incluso a partir de la aun más simple función error, ec. 6.222, ignorando la asimetría real de estos perfiles. Más aún, puesto que la convolución de la tangente hiperbólica no se puede calcular analíticamente, se recurre a otra aproximación en el que el perfil convolucionado se hace coincidir con una nueva tangente hiperbólica de anchura optimizable por ajuste, o incluso a una combinación de varias funciones error [Lacasse, 1998, Sides, 1999]. Nosotros proponemos que el uso de la ec. 6.249, también analítica y relativamente simple, podría constituir una visión mucho más realista del comportamiento de los perfiles de densidad que aparecen en los equilibrios líquido-vapor. Más aún, con el método que hemos descrito, todos los parámetros de la función pueden ser calculados de forma completamente teórica, y con muy pocas aproximaciones teóricas, al menos para los potenciales de Kihara y Lennard-Jones.

6.6.2 Tensión superficial en interfases planas para sistemas de Kihara

Se han comparado las predicciones teóricas de la tensión superficial obtenida con diferentes modelos frente a los datos de simulación para diferentes sistemas de Kihara. En concreto, las comparaciones realizadas corresponden a los modelos:

- Integración numérica de la densidad de energía libre perturbativa, ec. 6.200, obtenida asumiendo como válida las aproximaciones características de un modelo *SGA*, tal como se ha descrito en el epígrafe 6.4.2. El término \mathbb{C}_2 es obtenido de forma analítica a partir del segundo momento sobre la *DFC*, tal como se describe en el *Apéndice B*
- Integración analítica del perfil de densidad intrínseco correspondiente a nuestro modelo *LRDA*, ec. 6.133, el cual es dividido en sus dos intervalos naturales, líquido y vapor, para dar la expresión de la ec. 6.204. Los coeficientes \mathbb{C}_2 y b , son igualmente obtenidos de forma analítica al ser relacionados con diversos momentos de la *DFC*, tal como se describe en el epígrafe 6.4.3.
- Integración numérica según el mismo esquema descrito en el punto anterior, pero reemplazando los perfiles intrínsecos de tipo *LRDA*, por el resultado de su convolución, según la ec. 6.221

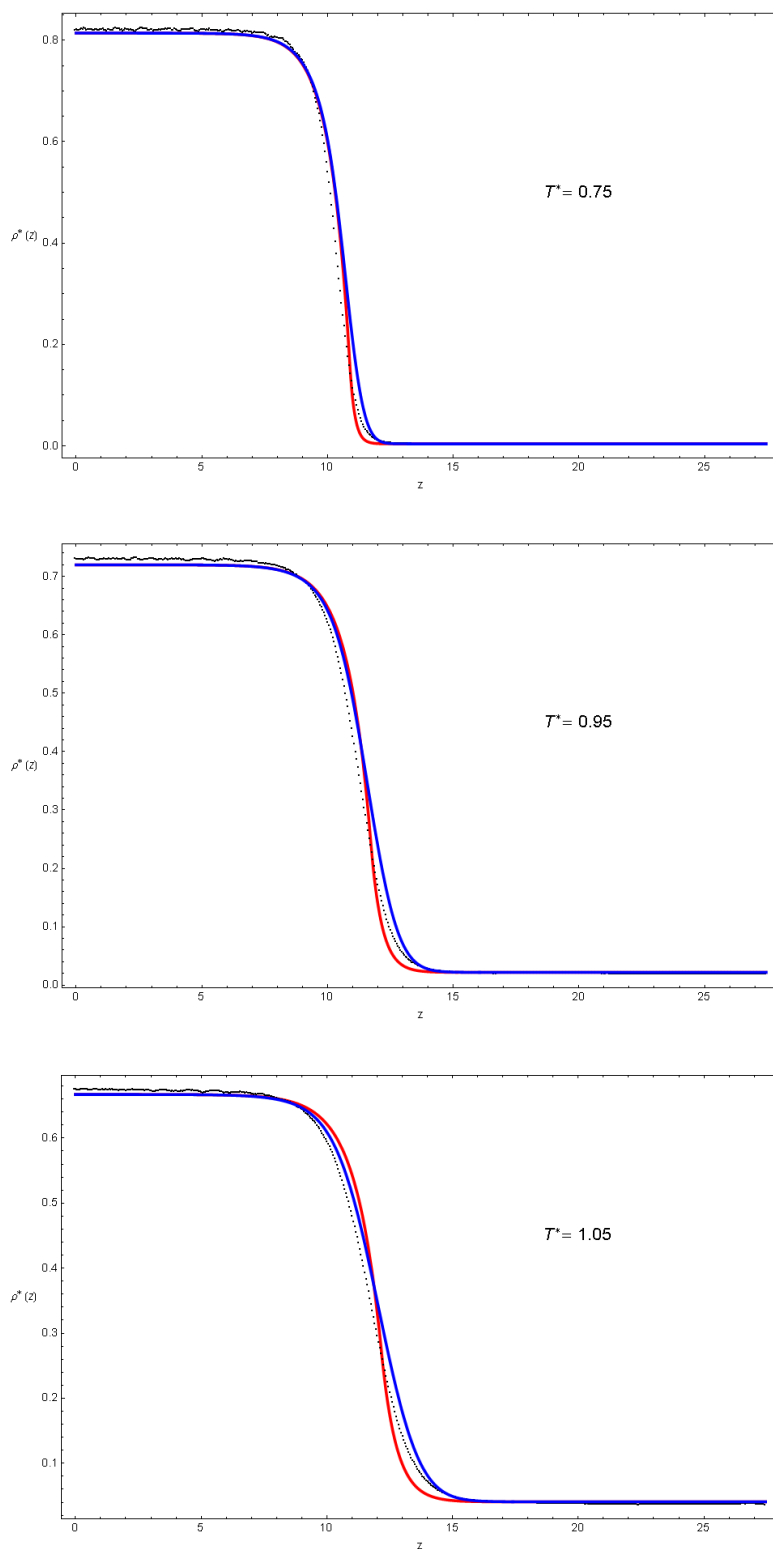


Figura 6.17: Predicción teórica de perfiles de densidad del equilibrio líquido-vapor para el sistema Kihara $x_s = 0.0$ (Lennard-Jones). Las líneas (—) corresponden a los perfiles intrínsecos del modelo (ec. 6.133), las (—) a los perfiles convolucionados (ec. 6.221) y las (...) a los resultados de simulación de MC.

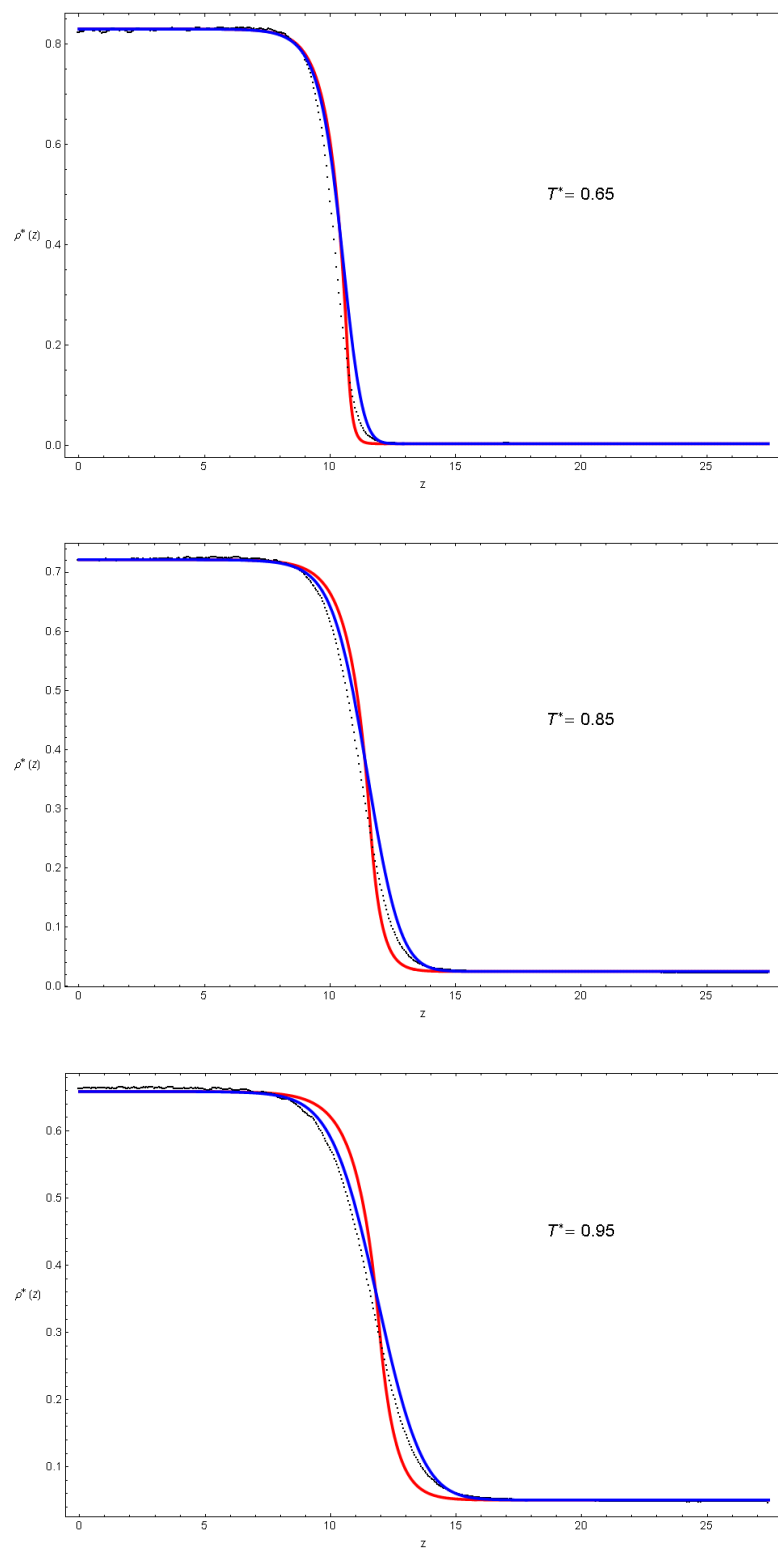


Figura 6.18: Predicción teórica de perfiles de densidad del equilibrio líquido-vapor para el sistema Kihara $x_s = 0.1$ (Lennard-Jones). Las líneas (—) corresponden a los perfiles intrínsecos del modelo (ec. 6.133), las (—) a los perfiles convolucionados (ec. 6.221) y las (...) a los resultados de simulación de MC.

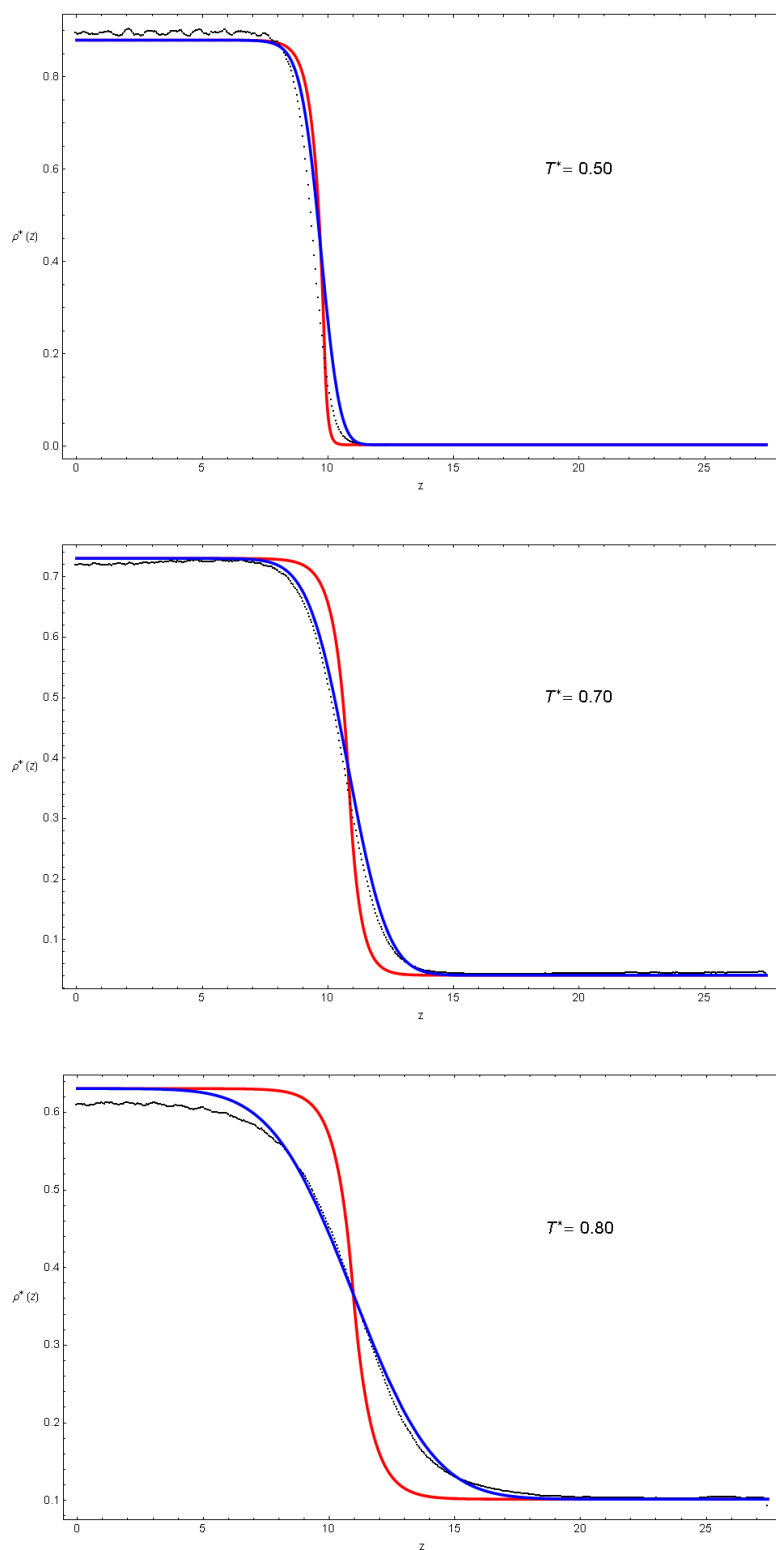


Figura 6.19: Predicción teórica de perfiles de densidad del equilibrio líquido-vapor para el sistema Kihara $x_s = 0.3$ (Lennard-Jones). Las líneas (—) corresponden a los perfiles intrínsecos del modelo (ec. 6.133), las (—) a los perfiles convolucionados (ec. 6.221) y las (...) a los resultados de simulación de MC.

La comparación gráfica de estos resultados, se encuentra en la Fig. 6.20. De ella resulta evidente que las predicciones obtenidas directamente a partir de la densidad de energía libre, son algo superiores a las del perfil convolucionado, y cualquiera de ellas resulta ser mucho más correcta que las basadas en los perfiles intrínsecos del modelo *LRDA*.

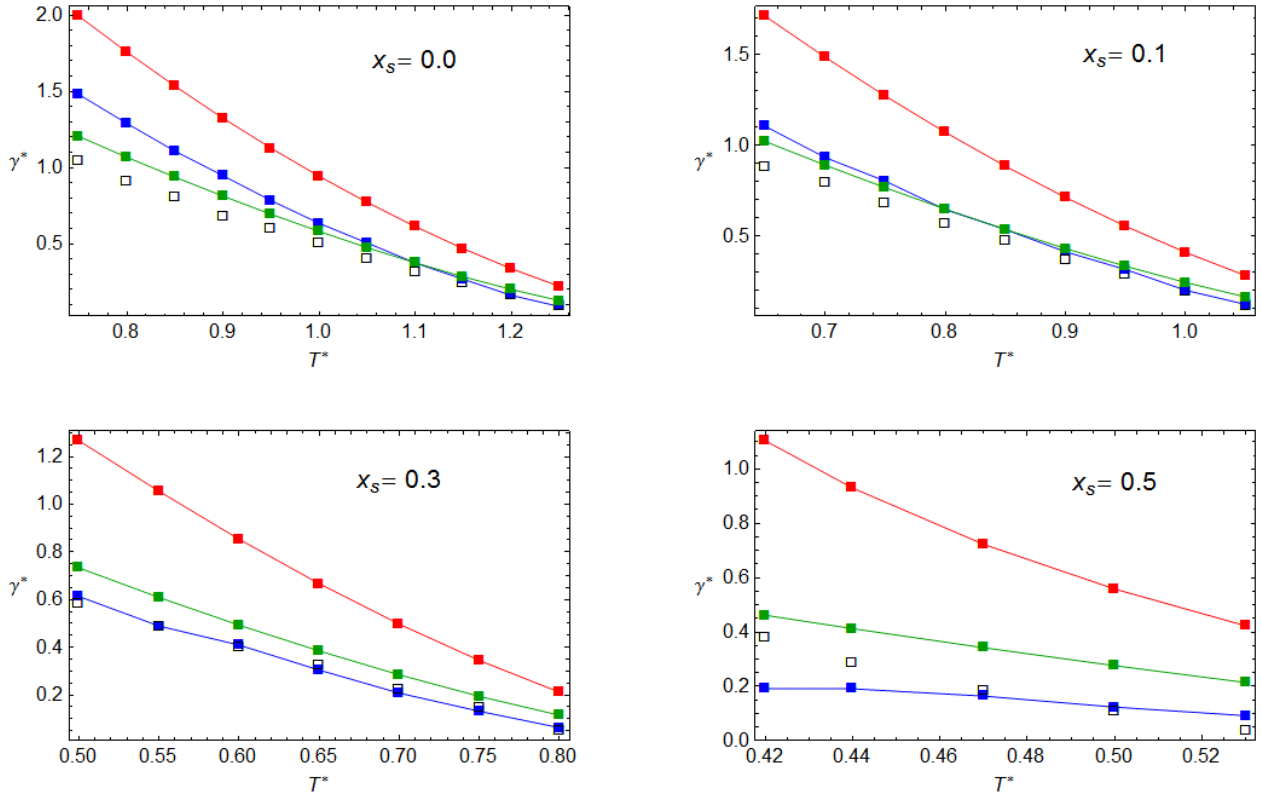


Figura 6.20: Predicciones de la tensión superficial obtenida por simulación (\square) a partir de varios modelos teóricos, todos ellos relacionados con el desarrollo base de la *LRDA*. Los datos de tipo (---) corresponden a los perfiles intrínsecos del modelo (ecs. 6.133 y 6.204), los (---) a la integración numérica de los perfiles convolucionados (ec. 6.221) y los (---) a la integración directa de la energía libre de exceso (ec. 6.200)

La principal ventaja del método basado en la densidad de energía libre, es que obvia todo el proceso de obtención del perfil de densidad, haciéndolo innecesario para el cálculo de la tensión superficial. En realidad permite hacer un uso directo de la densidad de energía libre de fases homogéneas, extendida ad hoc a perfiles inhomogéneos, la cual resulta ser bien conocida dentro de los límites de aplicabilidad del desarrollo perturbativo *MSA* propuesto por Tang (ver Capítulo 3). Aun así, el origen de la ec. 6.200 se encuentra en el formalismo de la *SGA*, tal como se desarrolla en el epígrafe 6.2.3 y está sujeto a sus limitaciones inherentes

$$\Delta f[\rho(z)] \sim |\rho'(z)|^2 \quad (6.253)$$

En este sentido, cabe esperar que sus predicciones pudieran ser algo menos correctas que las ofrecidas por un desarrollo estrictamente perturbativo de la densidad de gran potencial [Tang, 2005; Tang y Wu, 2003, 2004; You et al., 2005; Yu et al., 2006; Talanquer y Oxtoby, 1994; Zhou, 2001a, 2001b], pero sin duda mucho más inmediatas y fáciles de calcular. En cualquier caso, los resultados que obtenemos, son de exactitud semejante a los que proporcionan otros modelos de perfil de densidad definidos por tramos, aplicados a sistemas con potencial de Yukawa [Bykov y Zeng, 1999].

Como ya ocurría también en la predicción de perfiles, las desviaciones de la tensión superficial frente a los datos de simulación, son más evidentes en el modelo LRDA. En realidad tales discrepancias son en cierta medida esperables, pero no radican en la estrategia perturbativa, también compartida por la SGA mixta de la ec. 6.200, con mucho más éxito. Está comprobado que los desarrollos de Tang para la RDF [Tang y Lu, 1993; Tang y Lu, 1997a; Tang y Lu, 1997b; Tang, 2003], utilizados en la ec. 6.133, son ligeramente más precisos que los de la DFC [Tang, 2005; 2007]. El modelo LRDA, hace uso simultáneo de ambos desarrollos, pero entendemos que el empeoramiento progresivo de las predicciones de tensión superficial al aumentar la temperatura, está más relacionado con el truncamiento de la serie para la función de correlación singlete, según la ec. 6.110. Podría realizarse algún intento de mejora en esta línea. Por ejemplo puede hacerse uso de la versión extendida al cálculo funcional del teorema de Lagrange para el cálculo diferencial [Zhou, 2002], que posibilita el trabajo con una serie truncada, haciéndola virtualmente exacta gracias a la elección de un argumento de valor adecuado en el último término del desarrollo. Este mismo procedimiento puede ser exportable a nuestro desarrollo para la función de correlación singlete, consiguiendo alguna mejoría en los perfiles intrínsecos, pero en cualquier caso, aun debería persistir la discrepancia fundamental con los datos de simulación, que a juzgar por los resultados obtenidos, se centran fundamentalmente en la contribución de ondas capilares. En cualquier caso, parece comprobarse que si se impone un perfil de densidad adecuado, la convolución capilar podría dar cuenta de los resultados experimentales.

6.7 Resumen y conclusiones del Capítulo 6

La caracterización de una interfase líquido-vapor puede realizarse convenientemente a través de su perfil de densidad y de algunas propiedades asociadas a la misma, tales como la tensión superficial. Sin embargo ninguna de ellas puede deducirse directamente de la ecuación de estado aplicable a las fases homogéneas del fluido, sino que debe recurrirse a procedimientos más complejos, tales como la construcción de una densidad de energía libre inhomogénea capaz de describir simultáneamente las fases en equilibrio. Desafortunadamente este proceso aún no ha sido formulado teóricamente de manera unívoca y libre de importantes aproximaciones. En este orden de cosas, hemos desarrollado en esta tesis un nuevo modelo de densidad funcional con las siguientes características:

- El modelo está basado en la utilización de un desarrollo en serie con referencia local, de las funciones de correlación de un sistema inhomogéneo, el cual a su vez se conecta con una funcional de energía libre.

- El resultado final de este modelo, conduce a una ecuación diferencial con soluciones analíticas para el perfil de densidad, tanto en casos planos como esféricos, que ofrecen una vía práctica alternativa, con pleno significado teórico, a los modelos de tipo doble parábola y de tangente hiperbólica (*SQA*), disponibles en la literatura.
- A diferencia de otros modelos, nuestras soluciones analíticas incluyen términos que son enteramente calculados, también de forma analítica, a partir de los desarrollos perturbativos *MSA*, esta vez para la función de correlación directa par. Además, hemos realizado un estudio sobre las condiciones de contorno que deben verificar las soluciones de perfil de densidad.
- Las soluciones de nuestro modelo *LRDA*, han sido complementadas con la introducción de perfiles convolucionados que tienen en cuenta las ondas capilares generadas por la interfase. El resultado es un nuevo perfil de densidad con expresión cuasi-analítica.
- Los perfiles de densidad convolucionados, incluyen una necesaria dependencia con la dispersión del kernel convolutivo o anchura de la distribución de ondas capilares. Hasta el momento, este parámetro ha resistido los intentos realizados para alcanzar expresiones teóricas plenamente satisfactorias, que den cuenta de su valor. Por nuestra parte, hemos solventado esta dificultad, analizando su dependencia natural con la temperatura a partir de los datos de simulación de cada sistema Kihara.
- Se ha realizado un análisis comparativo de la capacidad de predicción de los perfiles de densidad del sistema Kihara, obtenidos por simulación, con las soluciones de nuestro modelo teórico, tanto de los perfiles intrínsecos como de la convolución de estos mismos. Todos los términos del modelo han sido calculados teóricamente, sin la inclusión de ajustes globales. Los resultados podrían poner de manifiesto el importante papel jugado por las contribuciones convolutivas.
- Por último se ha realizado también la predicción teórica de los datos de tensión superficial obtenidos por simulación. Para ello se ha comparado el comportamiento de las expresiones que derivan de nuestros perfiles de densidad intrínsecos, combinados en una expresión de tipo *gradiente cuadrado* para la tensión superficial. Igualmente se han obtenido resultados a partir de los perfiles de densidad convolucionados, y finalmente, se ha calculado la tensión superficial mediante una integración directa de la densidad de energía libre, que obvia la definición del perfil de densidad. Estas dos últimas opciones ofrecen una muy buena aproximación a los datos de simulación, con ligera ventaja del modelo convolutivo.

APÉNDICES

“No encontrará figuras de este trabajo. Los métodos que expongo no requieren ni construcciones, ni argumentos geométricos o mecánicos. Solo operaciones algebraicas, sujetas a un desarrollo regular y uniforme.”

Joseph-Louis Lagrange, Prefacio a *Mécanique Analytique*, 1788

Apéndice A: TEORÍA DE PERTURBACIONES MSA

A.1 Definición del potencial de Yukawa

El potencial de Yukawa con una cola atractiva (1) y otra repulsiva (2), se define como

$$u_{Yuk}(r) = \begin{cases} r \leq R & \rightarrow \infty \\ r > R & \rightarrow -k_0 \varepsilon \frac{e^{-\lambda_1(r-\sigma)}}{r/\sigma} + k_0 \varepsilon \frac{e^{-\lambda_2(r-\sigma)}}{r/\sigma} \end{cases} \quad (A.1)$$

y es susceptible de expresarse alternativamente mediante el uso de las siguientes variables reducidas

$$x = \frac{r}{\sigma} \quad z_j = \lambda_j \sigma \quad R^* = \frac{R}{\sigma} \quad (A.2)$$

que reformulan el potencial como

$$u_{Yuk}(x) = \begin{cases} x \leq R^* & \rightarrow \infty \\ x > R^* & \rightarrow -k_0 \varepsilon \frac{e^{-z_1(x-1)}}{x} + k_0 \varepsilon \frac{e^{-z_2(x-1)}}{x} \end{cases} \quad (A.3)$$

o si se prefiere, mediante una función auxiliar φ_{Yuk}

$$u_{Yuk}(x) = \begin{cases} x \leq R^* & \rightarrow \infty \\ x > R^* & \rightarrow \varepsilon \varphi_{Yuk}(x) \end{cases} \rightarrow \varphi_{Yuk}(x) = -k_0 \frac{e^{-z_1(x-1)}}{x} + k_0 \frac{e^{-z_2(x-1)}}{x} \quad (A.4)$$

que conduce de forma natural a la temperatura reducida

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon} \quad (\text{A.5})$$

Puede también encontrarse otra forma alternativa de replantear el potencial con otras variables reducidas, el cual será de especial utilidad cuando se trate de obtener soluciones analíticas de las funciones de correlación del mismo. Para ello definimos unos términos pre-exponenciales efectivos

$$k_j = k_0 e^{\lambda_j(\sigma-R)} = k_0 e^{z_j(1-R^*)} \quad (\text{A.6})$$

una nueva distancia reducida

$$\tilde{r} = \frac{x}{R^*} = \frac{r/\sigma}{R/\sigma} = \frac{r}{R} \quad (\text{A.7})$$

y finalmente unos parámetros efectivos

$$\varepsilon_j^{eff} = k_j \frac{\varepsilon}{R^*} = k_0 e^{z_j(1-R^*)} \frac{\varepsilon}{R^*} = k_0 e^{\lambda_j(\sigma-R)} \sigma \frac{\varepsilon}{R} \quad (\text{A.8})$$

$$z_j^{eff} = z_j R^* = z_j \sigma \frac{R}{\sigma} = \lambda_j R \quad (\text{A.9})$$

todos los cuales, al ser sustituidos en la ec. A.1, proporcionan una expresión alternativa para el potencial de Yukawa

$$u_{Yuk}(\tilde{r}) = \begin{cases} \tilde{r} \leq 1 & \rightarrow \infty \\ \tilde{r} > 1 & \rightarrow -\varepsilon_1^{eff} \frac{e^{-z_1^{eff}(\tilde{r}-1)}}{\tilde{r}} + \varepsilon_2^{eff} \frac{e^{-z_2^{eff}(\tilde{r}-1)}}{\tilde{r}} \end{cases} \quad (\text{A.10})$$

resultando también evidente la conveniencia de definir una temperatura reducida efectiva para cada una de las colas

$$T_j^{eff} = \frac{kT}{\varepsilon_j^{eff}} = \frac{kT}{k_j \frac{\varepsilon}{R^*}} = \frac{R^*}{k_j} T^* = \frac{R^*}{k_0 e^{z_j(1-R^*)}} T^* = \frac{R}{\sigma k_0 e^{\lambda_j(\sigma-R)}} T^* \quad (\text{A.11})$$

A.2 Aproximaciones MSA para la función de correlación directa

Como es bien conocido, la estructura de un fluido homogéneo, puede quedar completamente especificada mediante el conocimiento de alguna de las siguientes funciones de correlación de orden par:

Función de distribución radial <i>RDF</i> :	$g(r)$
Función de correlación directa <i>DCF</i> :	$c(r)$
Función de correlación total <i>TCF</i> :	$h(r) = g(r) - 1$

las cuales, en principio, pueden ser determinadas mediante la ecuación integral de Ornstein-Zernike (*OZ*), de carácter completamente general

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(r') h(|r - r'|) dr' \quad (\text{A.12})$$

si bien la principal dificultad práctica radica en encontrar una relación de cierre adecuada para eliminar una de las funciones incógnita. Son varias las relaciones de cierre presentadas en la bibliografía desde los años 70' del pasado siglo, entre las cuales, las conocidas como de Percus-Yevick (*PY*) y de cadena hiper-reticulada (*HNC*), han sido sin duda las que más atención han merecido, las cuales resumimos a continuación [McQuarrie, 1976]:

Aproximación <i>PY</i> :	$c(r) \approx f(r) y(r)$
Aproximación <i>HNC</i> :	$c(r) \approx f(r) y(r) + [y(r) - 1] - \ln y(r)$

donde las funciones auxiliares que hemos presentados, quedan definidas por las siguientes relaciones

$$f(r) = e^{-\beta u(r)} - 1 \quad g(r) = y(r) e^{-\beta u(r)} \quad (\text{A.13})$$

Con posterioridad, otra aproximación aun más simple, conocida por las siglas *MSA*, ha sido objeto de numerosos trabajos de investigación, ya que a la simplicidad de su planteamiento se une la generación de resultados no tan alejados de la realidad como en principio cabía suponer. La aproximación *MSA* (*mean spherical approximation*) fue inicialmente planteada para un modelo de potencial de esferas duras, y postula que para un potencial de la forma

$$u_{HS}(r) = \begin{cases} r \leq R & \rightarrow \infty \\ r > R & \rightarrow 0 \end{cases} \quad (\text{A.14})$$

se deben cumplir las dos condiciones siguientes

$$\begin{cases} r \leq R & \rightarrow & g^{MSA}(r) = 0 & c^{MSA}(r) \neq 0 \\ r > R & \rightarrow & g^{MSA}(r) \neq 0 & c^{MSA}(r) \approx 0 \end{cases} \quad (\text{A.15})$$

la primera de las cuales es exacta y la segunda tan solo aproximada. Cuando estas condiciones son reemplazadas en la ecuación integral ec. A.12, pueden obtenerse soluciones para ambas funciones de correlación en todo el rango de interés.

Más allá de esta simple aproximación, puede argumentarse que la función de correlación directa $c(r)$, no es estrictamente nula más allá del diámetro molecular, sino que decae muy rápidamente, comprobándose que un comportamiento análogo al de un potencial de Yukawa puede ser adecuado para reproducir su comportamiento en este tramo. Este modelo es lo que se conoce como *MSA* generalizado (*GMSA*) y plantea las relaciones de cierre a través de las condiciones

$$\begin{cases} r \leq R & \rightarrow & g^{GMSA}(r) = 0 & c^{GMSA}(r) \neq 0 \\ r > R & \rightarrow & g^{GMSA}(r) \neq 0 & c^{GMSA}(r) \approx K \frac{e^{-\xi(r-R)}}{r} \end{cases} \quad (\text{A.16})$$

donde el valor de los parámetros K y ξ es ajustado para que se alcance una consistencia termodinámica entre las ecuaciones de presión y de compresibilidad.

Los modelos *MSA* y *GMSA* pueden ser también aplicados con éxito a potenciales que presentan un núcleo duro, de tipo *HS* y una cola atractiva, en principio de pequeña intensidad

$$u(r) = \begin{cases} r \leq R & \rightarrow & \infty \\ r > R & \rightarrow & u_{att}(r) \end{cases} \quad (\text{A.17})$$

De esta forma, dentro de lo que se conoce como aproximación *RPA* (*random phase approximation*), [Andersen y Chandler, 1972a, 1972b] la función de correlación directa para este potencial, puede ser expresada como

$$c(r) = \begin{cases} r \leq R & \rightarrow & c_{HS}(r) \\ r > R & \rightarrow & c_{HS}(r) - \beta u_{att}(r) \end{cases} \quad (\text{A.18})$$

la cual no resultará diferente de la *MSA* si $c_{HS}(r) \approx 0$ ($r > R$), pero tomará una forma más interesante si consideramos aproximaciones de mejor orden, como por ejemplo la *GMSA*, donde la función de correlación directa, ya no es estrictamente nula fuera del núcleo. De esta forma

$$c(r) \simeq \begin{cases} r \leq R & \rightarrow c_{HS}(r) \\ r > R & \rightarrow K \frac{e^{-\xi(r-R)}}{r} - \beta u_{att}(r) \end{cases} \quad (A.19)$$

Obsérvese finalmente que las condiciones consideradas en las aproximaciones *MSA* y *RPA*, son equivalentes a tomar un límite de muy alta temperatura en condiciones de baja densidad

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} c(r) = f(r) = e^{-\beta u(r)} - 1 = 1 - \beta u(r) + \dots - 1 \rightarrow c(r) \simeq -\beta u(r) \quad \forall r \quad (A.20)$$

o si se prefiere, el límite de grandes distancias, para el cual, el producto $\beta u(r)$ toma valores pequeños.

A.3 Desarrollos perturbativos para las funciones de correlación par

La sustitución de la relación de cierre *MSA* en la ecuación *OZ*, proporciona soluciones analíticas para el potencial de *HS*. Cabe además reseñar que estas, resultan ser coincidente con las de la aproximación *PY* cuando ambas son aplicadas a un potencial de esferas duras. En efecto, si partimos de

$$c^{PY}(r) \simeq f(r)y(r) \quad \forall r \quad (A.21)$$

tras particularizarlo para el potencial de esferas duras, tendremos

$$c_{HS}^{PY}(r) \simeq f_{HS}(r)y_{HS}(r) = \begin{cases} r \leq R & \rightarrow c_{01}^{PY}(r) = -y_{HS}(r) \equiv -g_{HS}(r) \\ r > R & \rightarrow 0 \end{cases} \quad (A.22)$$

Algo más complicado resulta la aplicación a potenciales más sofisticados, tipo *LJ*, donde la sustitución de la relación de cierre *MSA*, ec. A.15, o incluso la A.18, en la ec. A.12

$$\left. \begin{aligned} h(r) &= -1 & \rightarrow & r < R \\ h(r) &\neq -1 & \rightarrow & r \geq R \end{aligned} \right\} \quad \left. \begin{aligned} c(r) &= c_{HS}(r) & \rightarrow & r < R \\ c(r) &= -\beta u(r) & \rightarrow & r \geq R \end{aligned} \right\} \quad (A.23)$$

ya no permite su resolución analítica directa. Los resultados numéricos de este modelo, a menudo se

conocen como *full MSA*, para distinguirlos de la solución simplificada, aportada por Tang. En efecto, las funciones de distribución total y directa, pueden ser desarrolladas en serie perturbativa de la temperatura, de forma tal que

$$h(r) = h_0(r) + \beta h_1(r) + \beta^2 h_2(r) + \dots = h_0(r) + \beta g_1(r) + \beta^2 g_2(r) + \dots \quad (\text{A.24})$$

$$c(r) = c_0(r) + \beta c_1(r) + \beta^2 c_2(r) + \dots \quad (\text{A.25})$$

siendo β la temperatura inversa ($1/kT$), y tras reescribir la ecuación OZ en términos de las transformadas de Fourier

$$h(k) = \hat{c}(k) + \rho h(k) \hat{c}(k) \quad (\text{A.26})$$

y donde cada uno de los términos de transformada de Fourier para funciones radiales, corresponde a

$$F(k) = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty r F(r) \sin(kr) dr \quad (\text{A.27})$$

Podríamos sustituir en la ec. A.26, los desarrollos de las ecs. A.24 y A.25

$$\begin{aligned} h_0(k) + \beta g_1(k) + \beta^2 g_2(k) + \dots &= \hat{c}_0(k) + \beta \hat{c}_1(k) + \beta^2 \hat{c}_2(k) + \dots \\ &+ \rho \left[h_0(k) + \beta g_1(k) + \beta^2 g_2(k) + \dots \right] \left[\hat{c}_0(k) + \beta \hat{c}_1(k) + \beta^2 \hat{c}_2(k) + \dots \right] \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

igualar los términos con igual potencia en β

$$\begin{aligned} \beta^{(0)}: \quad h_0(k) &= \hat{c}_0(k) + \rho h_0(k) \hat{c}_0(k) \\ \beta^{(1)}: \quad g_1(k) &= \hat{c}_1(k) + \rho h_0(k) \hat{c}_1(k) + \rho g_1(k) \hat{c}_0(k) \\ \beta^{(2)}: \quad g_2(k) &= \hat{c}_2(k) + \rho h_0(k) \hat{c}_2(k) + \rho g_1(k) \hat{c}_1(k) + \rho g_2(k) \hat{c}_0(k) \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

y resolver la ecuación mediante el uso de la relaciones de cierre, ecs. A.15 y A.16. Tang ha demostrado que al ser aplicado estos desarrollos a un potencial de Yukawa de múltiples colas, al menos los términos orden 0 y 1 de la ec. A.29, pueden ser calculados analíticamente, cuando se utilizan las relaciones de cierre RPA y GMSA (ver ecs. A.18 y A.19). La importancia de este planteamiento es que, tras un complicado proceso de cálculo, es posible demostrar que existen soluciones analíticas para determinados potenciales intermoleculares simples (*HS*, *HS-sticky*, *SW* y *Yukawa*), todos ellos con una contribución intrínseca de esfera dura.

La solución final del problema pasa por el cálculo de ciertas integrales relacionadas ahora con la transformada de Laplace de la función de correlación radial, concretamente

$$r h(r) = r h_0(r) + \beta r g_1(r) + \beta^2 r g_2(r) + \dots \quad (\text{A.30})$$

$$H(s) = H_0(s) + \beta G_1(s) + \beta^2 G_2(s) + \dots \quad (\text{A.31})$$

tales que

$$G_0(s) = \int_0^\infty G_0(r) e^{-sr} dr = \int_R^\infty r g_0(r) e^{-sr} dr \quad (\text{A.32})$$

$$G_1(s) = \int_0^\infty G_1(r) e^{-sr} dr = \int_R^\infty r g_1(r) e^{-sr} dr \quad (\text{A.33})$$

$$H_0(s) = \int_0^\infty H_0(r) e^{-sr} dr = \int_R^\infty r [g_0(r) - 1] e^{-sr} dr = G_0(s) - \int_R^\infty r e^{-sr} dr \quad (\text{A.34})$$

siendo R el diámetro de esfera dura. En particular, para un potencial de Yukawa simple (una sola cola), definido como

$$u_{Yuk}(r) = \begin{cases} r < R & \rightarrow \infty \\ r \geq R & \rightarrow -k_0 \varepsilon \frac{e^{-\lambda(r-R)}}{r/\sigma} \end{cases} \quad (\text{A.35})$$

estas integrales toman la forma analítica exacta

$$G_0(s) = \frac{L(sR) e^{-sR}}{(1-\eta)^2 s^2 Q(sR)} \quad (\text{A.36})$$

$$G_1(s) = \beta \varepsilon \sigma \frac{k_0 e^{\lambda(\sigma-R)} e^{-sR}}{(s+\lambda) Q^2(sR) Q^2(\lambda R)} \quad (\text{A.37})$$

$$H_0(s) = G_0(s) - \frac{(1+sR)}{s^2} e^{-sR} \quad (\text{A.38})$$

donde las funciones auxiliares $Q(t)$ y $L(t)$ están definidas mediante

$$Q(t) = \frac{S(t) + 12\eta L(t)e^{-t}}{(1-\eta)^2 t^3} \quad (\text{A.39})$$

$$S(t) = (1-\eta)^2 t^3 + 6\eta(1-\eta) t^2 + 18\eta^2 t - 12\eta(1+2\eta) \quad (\text{A.40})$$

$$L(t) = \left(1 + \frac{\eta}{2}\right)t + 1 + 2\eta \quad (\text{A.41})$$

las cuales nos permitirán más adelante, plantear una interesante ecuación de estado perturbativa para este sistema de Yukawa, y por extensión, para otros sistemas equivalentes.

A.4 Expresiones aproximadas para la *RDF* de un potencial de Yukawa

A.4.1 Desarrollo en serie de la función de distribución radial

Si bien es posible obtener expresiones analíticas para los términos $g_0(r)$ y $g_1(r)$ mediante la inversión directa de las transformadas ecs. A.35 y A.36, debe advertirse que estas envuelven una gran complejidad de cálculo, puesto que incluyen series anidadas sobre 5 índices y algunos de sus términos son de variable compleja, debiéndose trabajar paralelamente con contribuciones reales e imaginarias [Tang, Tong y Lu, 1997c]. Aun así, Tang también ha demostrado que puede conocerse el desarrollo de Taylor exacto de los términos $g_0(r)$ y $g_1(r)$ de la *RDF*, en torno a la posición $r = R$, el cual resulta ser mucho más fácil de manejar y razonablemente válido hasta distancias de aproximadamente 1.2σ , incluyendo por tanto las distancias donde la *RDF* presenta su máximo absoluto en las cercanías de la distancia de mínimo de potencial. El resultado para $g_0(r)$ es [Tang y Lu, 2000]

$$g_0(r) = \frac{1+\eta/2}{(1-\eta)^2} \left(\frac{R}{r}\right) + \frac{1-5\eta-5\eta^2}{(1-\eta)^3} \left(\frac{r-R}{r}\right) + \frac{-3\eta+6\eta^2+(21/2)\eta^3}{(1-\eta)^4} \frac{(r-R)^2}{rR} + \dots \quad (\text{A.42})$$

disponiéndose de una expresión análoga, aunque bastante más complicada, para $g_1(r)$ que puede verse en la referencia original. A partir de ellas es posible obtener expresiones para los valores de contacto, obteniéndose

$$g_0(R^*) = \frac{1+\eta/2}{(1-\eta)^2} \quad (\text{A.43})$$

$$g_1(R^*) = \left[\frac{k_0 e^{z_1(1-R^*)}}{Q(z_1 R^*)^2} - \frac{k_0 e^{z_2(1-R^*)}}{Q(z_2 R^*)^2} \right] \frac{\beta \varepsilon}{R^*} \quad (\text{A.44})$$

las cuales son de especial importancia para el desarrollo de ecuaciones de estado de tipo *SAFT*, [Chapman *et al.*, 1990] donde la contribución de conectividad entre segmentos esféricos depende explícitamente de estos valores.

A.4.2 Aproximación *SEXP* y valor de contacto

Tang también ha mostrado que la llamada aproximación *SEXP* para la *RDF*, puede ser de mayor exactitud que el simple desarrollo perturbativo. Esta aproximación es planteada como [Tang y Lu, 1997a]

$$g^{MSA}(r) = g_0(r) + g_1(r) + \dots \rightarrow g^{SEXP}(r) \simeq g_0(r) e^{g_1(r)} \quad (\text{A.45})$$

de forma que su límite de baja densidad manifiesta el comportamiento esperado para la *RDF*

$$\left. \begin{aligned} \lim_{\rho \rightarrow 0} g_0(r) &= 1 \\ \lim_{\rho \rightarrow 0} g_1(r) &= -\beta u(r) \end{aligned} \right\} \rightarrow \lim_{\rho \rightarrow 0} g(r) = e^{-\beta u(r)} \quad (\text{A.46})$$

aunque en la práctica, si bien las funciones $g_0(r)$ y $g_1(r)$ son analíticas, las integrales de perturbación para la $g(r)$ completa, ya no lo serán.

Obviamente, a partir de las ecs. A.43 y A.44, resulta posible obtener una estimación del valor de contacto de la *RDF*, proporcionando

$$g^{MSA}(R^*) = \frac{1+\eta/2}{(1-\eta)^2} + \left[\frac{k_1}{Q(z_1 R^*)^2} - \frac{k_2}{Q(z_2 R^*)^2} \right] \frac{1}{R^*} \frac{1}{T^*} + \dots \quad (\text{A.47})$$

e incluso una estimación mejorada a partir de la aproximación *SEXP*

$$g^{SEXP}(R^*) \simeq \frac{(1+\eta/2)}{(1-\eta)^2} \exp \left\{ \left[\frac{k_1}{Q(z_1 R^*)^2} - \frac{k_2}{Q(z_2 R^*)^2} \right] \frac{1}{R^*} \frac{1}{T^*} \right\} \quad (A.48)$$

A.5 Desarrollo perturbativo de la energía libre para potenciales Yukawa

En el epígrafe anterior, hemos visto que la función de distribución radial de un sistema con potencial próximo al de esferas duras, puede ser desarrollada en serie de alta temperatura

$$g(r) = g_0(r) + g_1(r) + \dots = g_0(r) + \beta \omega_1(r) + \dots \quad (A.49)$$

donde el primer término, correspondiente a temperatura infinita, será estrictamente el de esferas duras

$$g_{HS}(r, R) \simeq g_0(r) \quad (A.50)$$

En la práctica, resulta bien conocido que para potenciales fuertemente repulsivos, aunque no estrictamente infinitos o *duros*, la diferencia entre su energía libre y la de un sistema de esferas duras con diámetro optimizado mediante la expresión de Barker y Henderson

$$R(T) = \int_0^\sigma \left[1 - e^{-\beta u_{ref}(r)} \right] dr \quad (A.51)$$

es en general despreciable. Para que el desarrollo descrito en la ec. A.49, pueda ser aplicado a un potencial que también contenga alguna contribución atractiva, bastará que esta última, sea razonablemente pequeña. Si bien esta es una valoración cualitativa, que no garantiza el éxito de aplicación a un potencial concreto, en la práctica la aplicación de este planteamiento suele mostrarse bastante robusto a la hora de describir los potenciales de interés teórico en el estudio de fluidos simples.

Para dotar de significado práctico al desarrollo en serie de la función de distribución radial, recurrimos a una expresión bien conocida en el formalismo de la teoría de líquidos, la cual hace uso del concepto de derivada funcional, el cual nos permite expresar la densidad de energía libre residual (ϕ^{res}), definida como

$$\phi = \frac{A}{V} \quad \rightarrow \quad \phi^{res} = \phi - \phi^{id} = \frac{A}{V} - \frac{A^{id}}{V} \quad (\text{A.52})$$

mediante el desarrollo de Taylor funcional [Hansen y MacDonald. 2006], centrado en un sistema de referencia al que designaremos con el subíndice *cero*, que puede ser escrito mediante

$$\phi^{res} = \phi_0 + \int \left[\frac{\partial \phi^{res}}{\partial e(r)} \right] \delta e(r) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \left[\frac{\partial^2 \phi^{res}}{\partial e(r) \partial e(r')} \right] \delta e(r) \delta e(r') d\vec{r} d\vec{r}' + \dots \quad (\text{A.53})$$

$$\phi^{res} = \phi_0 + \int \left[\frac{\partial \phi^{res}}{\partial f(r)} \right] \delta f(r) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \left[\frac{\partial^2 \phi^{res}}{\partial f(r) \partial f(r')} \right] \delta f(r) \delta f(r') d\vec{r} d\vec{r}' + \dots \quad (\text{A.54})$$

donde $e(r)$ es la habitual exponencial de Boltzmann y $f(r)$ la función de Mayer

$$e(r) = 1 + f(r) = e^{-\beta u(r)} \quad (\text{A.55})$$

y para el que además puede deducirse de forma independiente

$$-\beta \frac{\partial \phi^{res}}{\partial e(r)} = \frac{1}{2} \rho^2 y(r) \quad (\text{A.56})$$

o alternativamente

$$\frac{\partial \phi^{res}}{\partial e(r)} = \frac{\partial \phi^{res}}{\partial f(r)} = \frac{\partial \phi^{res}}{\partial u(r)} \frac{\partial u(r)}{\partial e(r)} = -\frac{1}{\beta} \frac{1}{e(r)} \frac{\partial \phi^{res}}{\partial u(r)} \quad (\text{A.57})$$

de forma que recomblando las ecs. A.55 – A.57, también podemos escribir

$$\frac{\partial \phi^{res}}{\partial u(r)} = \frac{1}{2} \rho^2 y(r) e(r) = \frac{1}{2} \rho^2 g(r) \quad (\text{A.58})$$

$$a^{res} = \frac{\beta A^{res}}{N} = \beta \frac{V}{N} \phi^{res} \quad \rightarrow \quad \frac{\partial a^{res}}{\partial u(r)} = \frac{1}{2} \beta \rho g(r) \quad (\text{A.59})$$

El resultado será un nuevo desarrollo funcional, esta vez para la energía libre residual reducida

$$a^{res} = a_0 + \int \left[\frac{\partial a^{res}}{\partial u(r)} \right]_0 \delta u(r) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \left[\frac{\partial^2 a^{res}}{\partial u(r) \partial u(r')} \right]_0 \delta u(r) \delta u(r') d\vec{r} d\vec{r}' + \dots \quad (\text{A.60})$$

con el término parcial

$$\frac{\partial a^{res}}{\partial u(r)} = \frac{1}{2} \beta \rho g_0(r) \quad (\text{A.61})$$

Obsérvese que la segunda integral en la A.60, ya es mucho más difícil de abordar, ya que incluye correlaciones de al menos tercer orden, para las cuales no hay expresiones exactas conocidas. Aún así, no hay impedimento formal para que no podamos escribir este término de forma análoga al que figura en la ec. A.59, mediante su identificación con un término correctivo de primer orden, igualmente referido al sistema de referencia duro

$$\int \left[\frac{\partial^2 a^{res}}{\partial u(r) \partial u(r')} \right]_0 \delta u(r') d\vec{r}' = \frac{1}{2} \beta \rho \int g^{(3)}(r, r') d\vec{r}' \simeq \frac{1}{2} \beta \rho \langle g^{(3)}(r) \rangle_0 \quad (\text{A.62})$$

La gran ventaja del formalismo de Tang es que identifica el desarrollo perturbativo de la ec. A.60 con su desarrollo en serie de alta temperatura para la función de distribución radial, ec. A.49, de forma que la dificultad de trabajar con funciones de distribución de alto orden, queda eliminada de raíz mediante la identificación $\langle g^{(3)}(r) \rangle_0 = g_I(r)$. En consecuencia la energía libre del sistema puede ser también calculada mediante la serie

$$a^{res} = a_0 + \int \frac{1}{2} \beta \rho g_0(r) \delta u(r) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{1}{2} \beta \rho g_1(r) \delta u(r) d\vec{r} + \dots \quad (\text{A.63})$$

En estas expresiones, la variación funcional del potencial puede ser interpretada como la diferencia entre el potencial total del sistema y el potencial del sistema de referencia. En consecuencia, coincidirá con la contribución *blanda*, y en general atractiva, de nuestro potencial

$$\delta u(r) = u(r) - u_0(r) = \begin{cases} r < \sigma & \rightarrow 0 \\ r \geq \sigma & \rightarrow u_{soft}(r) \end{cases} \quad (\text{A.64})$$

de forma que la energía libre del sistema completo, estará expresado como

$$a^{res} = a - a^{id} = a_0 + \frac{1}{2} \beta \rho \int g_0(r) u_p(r) d\vec{r} + \frac{1}{2} \beta \rho \int g_1(r) u_p(r) d\vec{r} + \dots \quad (\text{A.65})$$

y que en sistemas con simetría esférica pasará a ser

$$a^{res} = a_0 + 2\pi\beta\rho \int_{\sigma}^{\infty} g_0(r) u_p(r) r^2 dr + \pi\beta\rho \int_{\sigma}^{\infty} g_1(r) u_p(r) r^2 dr + \dots \quad (\text{A.66})$$

donde se ha hecho uso de la habitual notación simplificada

$$a = \frac{\beta A}{N} = \frac{A}{NkT} \quad (\text{A.67})$$

Una vez definida la serie perturbativa en la ec. A.66, resulta muy interesante comprobar cómo el término $g_1(r)$ incluye espontáneamente las contribuciones propias de la rama atractiva del potencial (ver por ejemplo la ec. A.44). Más allá del modelo clásico de Barker y Henderson cuya aproximación para el término de segundo orden está basada exclusivamente en el sistema de referencia de esferas duras, el modelo de Tang y Lu ofrece en este mismo nivel, información detallada sobre la naturaleza completa del potencial del sistema, lo cual sin duda, redundará en la rápida convergencia de la serie. De forma equivalentemente, el desarrollo efectuado para la función de correlación directa en la ec. A.25, supera con creces el habitual modelo MSA definido en la ec. A.23, el cual no ofrece ninguna información sobre la dependencia de esta función con la densidad en el exterior del *core* rígido.

A.5.1 eos de perturbaciones basada en la solución analítica MSA

Pese a que ya hemos puesto de manifiesto la dificultad práctica de trabajar con las expresiones analíticas de los términos $g_0(r)$ y $g_1(r)$, uno de los principales éxitos de la teoría de Tang es que puede relacionar directamente sus transformadas, ecs. A.32 y A.33, mucho más simples que los $g_k(r)$, con las integrales de perturbación de la ec. A.66, al menos para el potencial de Yukawa.

En primer lugar, definimos el término general

$$a_k = \frac{2\pi}{k} \beta \rho \int_{\sigma}^{\infty} g_{k-1}(r) u(r) r^2 dr \quad k = 1, 2 \quad (\text{A.68})$$

el cual queda definido en el intervalo $[\sigma, \infty]$. Una comparación directa con las ecs. A.32 y A.33, definidas en el intervalo $[R, \infty]$, muestran ahora la conveniencia de establecer una redefinición de la forma

$$\int_R^{\infty} g_{k-1}(r) u(r) r^2 dr = \int_R^{\sigma} g_{k-1}(r) u(r) r^2 dr + \int_{\sigma}^{\infty} g_{k-1}(r) u(r) r^2 dr \quad \forall R \leq \sigma \quad (\text{A.69})$$

dando lugar a

$$a_k = \frac{2\pi}{k} \beta \rho \int_R^\infty g_{k-1}(r) u(r) r^2 dr - \frac{2\pi}{k} \beta \rho \int_R^\sigma g_{k-1}(r) u(r) r^2 dr \quad (\text{A.70})$$

Además debe observarse que el término de primer orden se articula en torno a $g_0(r)$, mientras que la solución MSA, lo hace en referencia a $h_0(r)$. En este caso concreto, debemos por tanto redefinir la integral siguiendo el esquema

$$\int_R^\infty g_0(r) u(r) d\vec{r} = \int_R^\infty [g_0(r) - 1] u(r) d\vec{r} + \int_R^\infty u(r) d\vec{r} = \int_R^\infty h_0(r) u(r) d\vec{r} + \int_R^\infty u(r) d\vec{r} \quad (\text{A.71})$$

Tendremos así, un desarrollo de perturbaciones, ec. A.66, que puede ser expresado convenientemente a través de la serie

$$a^{res} = a_0 + a_1 + a_2 + \dots = a_0 + (a_{11} + a_{12} + a_{13}) + (a_{21} + a_{22}) + \dots \quad (\text{A.72})$$

La contribución ideal resulta bien conocida a partir de los principios básicos de la Termodinámica Estadística

$$a_{id} = 3Ln \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} \right) - 1 + Ln \rho \quad (\text{A.73})$$

y para la contribución de esferas duras, disponemos también de expresiones exactas para diversas relaciones de cierre. En concreto la relación de Carnahan y Starling, algo más correcta que la propia MSA, proporciona

$$a_0 = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad (\text{A.74})$$

y, en consonancia con las ecs. A.70 y A.71, los dos términos restantes corresponden a

$$a_1 = 2\pi \beta \rho \int_R^\infty h_0(r) u(r) r^2 dr - 2\pi \beta \rho \int_R^\sigma g_0(r) u(r) r^2 dr + 2\pi \beta \rho \int_R^\infty u(r) r^2 dr \quad (\text{A.75})$$

$$a_2 = \pi \beta \rho \int_R^\infty g_1(r) u(r) r^2 dr - \pi \beta \rho \int_R^\sigma g_1(r) u(r) r^2 dr \quad (\text{A.76})$$

donde cabe también el desglose en los términos parciales de la ec. A.72 que serán identificados en los

siguientes epígrafes

A.5.2 Particularización de la eos a potenciales de Yukawa

No es difícil darse cuenta de las singulares ventajas que presenta la aplicación de todo este formalismo al caso particular en el que el potencial de perturbación corresponda a una cola de Yukawa. En este caso, las transformadas $H_0(s)$ y $G_1(s)$ serían solo un modo particular de las integrales de perturbación, para las que podemos obtener

$$\begin{aligned} a_{11} &= 2\pi \beta \rho \int_R^\infty h_0(r) u(r) r^2 dr = 2\pi \beta \rho \int_R^\infty h_0(r) k_0 \varepsilon \frac{e^{-\lambda(r-\sigma)}}{r/\sigma} r^2 dr \\ &= 2\pi \beta \varepsilon \rho \sigma k_0 e^{\lambda\sigma} H_0(\lambda) \end{aligned} \quad (\text{A.77})$$

$$\begin{aligned} a_{21} &= \pi \beta \rho \int_R^\infty g_1(r) u(r) r^2 dr = \pi \beta \rho \int_R^\infty g_1(r) k_0 \varepsilon \frac{e^{-\lambda(r-\sigma)}}{r/\sigma} r^2 dr \\ &= \pi \beta \varepsilon \rho \sigma k_0 e^{\lambda\sigma} G_1(\lambda) \end{aligned} \quad (\text{A.78})$$

y tras sustituir en las ecs. A.36 - A.38 el valor particular $s = \lambda$, tendremos

$$H_0(\lambda) = \int_R^\infty r h_0(r) e^{-\lambda r} dr = \frac{L(\lambda R) e^{-\lambda R}}{(1-\eta)^2 \lambda^2 Q(\lambda R)} - \frac{(1+\lambda R) e^{-\lambda R}}{\lambda^2} \quad (\text{A.79})$$

$$G_1(\lambda) = \int_R^\infty r g_1(r) e^{-\lambda r} dr = \frac{\beta \varepsilon \sigma e^{-\lambda R}}{(\lambda + \lambda) Q^2(\lambda R) Q^2(\lambda R)} \quad (\text{A.80})$$

Este mismo planteamiento puede ser aplicado a potenciales de Yukawa que, en principio, pueden tener un número arbitrario de colas. Para centrarnos en el caso de mayor interés práctico, consideraremos solamente la presencia de dos colas, una atractiva y otra repulsiva, cuya combinación proporcione un hábito semejante al de cualquier potencial birrecíproco tradicional. Trabajaremos así con un potencial de Yukawa como el que ya se ha definido en la ec. A.1, de manera que al ser descompuesto según un esquema de perturbaciones

$$u(r) = u_{ref}(r) + u_p(r) \quad (\text{A.81})$$

tengamos

$$u_{ref}(r) = \begin{cases} r < R & \rightarrow \infty \\ r \leq \sigma & \rightarrow u_{Yuk}(r) \\ r > \sigma & \rightarrow 0 \end{cases} \quad u_p(r) = \begin{cases} r \leq \sigma & \rightarrow 0 \\ r > \sigma & \rightarrow u_{Yuk}(r) \end{cases} \quad (A.82)$$

El resultado seguirá siendo completamente analítico y como más adelante se indicará, esta doble cola de Yukawa permite el mapeo, mediante ajuste de sus parámetros, de una gran cantidad de potenciales birrecíprocos de interés, abriendo la puerta para la descripción de múltiples sistemas termodinámicos realistas.

A.6 Ecuación de estado para un potencial de Yukawa de doble cola

Desarrollaremos a continuación las expresiones específicas para la *eos* de Tang y Lu de un sistema con potencial de Yukawa de doble cola, correspondiente a la ec. A.1, con el esquema de separación que se muestra en la Fig. A.1, haciéndose también evidente que la parte de referencia y de perturbación, corresponden en realidad a la misma función potencial.

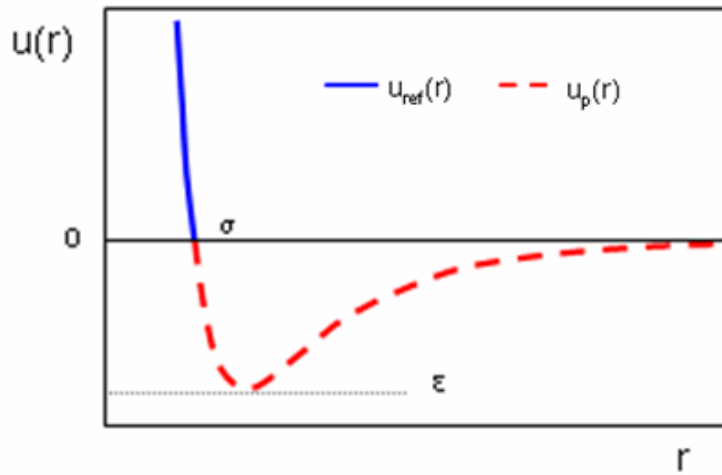


Figura A.1: Representación del hábito de un potencial de Yukawa de doble cola, ec. A.1, (atractiva más repulsiva) y su esquema de separación en las dos contribuciones perturbativas habituales.

Tras determinar, según la ec. A.51, el diámetro de esfera dura optimizado para resultar equivalente a la parte repulsiva de este potencial, que de forma convenientemente reducida pasa a ser

$$R^*(T^*) = \frac{R(T^*)}{\sigma} = \int_0^1 \left[1 - e^{-\beta \varepsilon \varphi(x)} \right] dx = 1 - \int_0^1 e^{-\varphi(x)/T^*} dx \quad (\text{A.83})$$

donde T^* , x y $\varphi(x)$ han sido ya definidos en las ecs. A.2, A.4 y A.5, la serie de perturbaciones de la ec. A.72, puede ser ahora calculada analíticamente para cada uno de sus términos individuales, para lo cual necesitaremos hacer alguna aproximación circunstancial, que en la práctica no parece afectar a la calidad de los resultados obtenidos.

Continuamos ahora reexpresando de forma compacta la serie perturbativa. Para ello las ecs. A.75 y A.76 son redefinidas en términos de las habituales variables reducidas

$$x = \frac{r}{\sigma} \quad R^* = \frac{R}{\sigma} \quad \varphi(x) = \frac{u(x)}{\varepsilon} \quad (\text{A.84})$$

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon} \quad \rho^* = \rho \sigma^3 \quad \eta = \frac{\pi}{6} \rho R^3 = \frac{\pi}{6} \rho^* R^{*3} \quad (\text{A.85})$$

para obtener

$$a_1 = \frac{12\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} \int_{R^*}^{\infty} h_0(x) \varphi(x) x^2 dx - \frac{12\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} \int_{R^*}^1 g_0(x) \varphi(x) x^2 dx + \frac{12\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} \int_{R^*}^{\infty} \varphi(x) x^2 dx \quad (\text{A.86})$$

$$a_2 = \frac{6\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} \int_{R^*}^{\infty} g_1(x) \varphi(x) x^2 dx - \frac{6\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} \int_{R^*}^1 g_1(x) \varphi(x) x^2 dx \quad (\text{A.87})$$

las cuales serán subdivididas en una suma de términos parciales que podremos particularizar para el potencial de Yukawa

A.6.1 Cálculo de las integrales de perturbación

Integral a_{11}

$$a_{11} = \frac{12\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} \int_{R^*}^{\infty} h_0(x) \varphi_p(x) x^2 dx \quad (\text{A.88})$$

$$a_{11} = -\frac{12\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} k_0 e^{z_1} \int_{R^*}^{\infty} x h_0(x) e^{-z_1 x} dx + \frac{12\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} k_0 e^{z_2} \int_{R^*}^{\infty} x h_0(x) e^{-z_2 x} dx \quad (\text{A.89})$$

y tras identificarla con las transformadas de Laplace de la ec. A.38

$$a_{11} = -\frac{12\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} k_0 e^{z_1} H_0(z_1) + \frac{12\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} k_0 e^{z_2} H_0(z_2) \quad (\text{A.90})$$

para obtener finalmente

$$a_{11} = 12 \frac{\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} (-J_{11a} + J_{11b}) \quad (\text{A.91})$$

$$J_{11a} = k_0 e^{z_1(1-R^*)} \left[\frac{L(z_1 R^*)}{(1-\eta)^2 z_1^2 Q(z_1 R^*)} - \frac{1+z_1 R^*}{z_1^2} \right] \quad (\text{A.92})$$

$$J_{11b} = k_0 e^{z_2(1-R^*)} \left[\frac{L(z_2 R^*)}{(1-\eta)^2 z_2^2 Q(z_2 R^*)} - \frac{1+z_2 R^*}{z_2^2} \right] \quad (\text{A.93})$$

Integral a₁₂

La integral se define como

$$a_{12} = -\frac{12\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} \int_{R^*}^1 g_0(x) \varphi_p(x) x^2 dx \quad (\text{A.94})$$

$$a_{12} = \frac{12\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} k_0 e^{z_1} \int_{R^*}^1 x g_0(x) e^{-z_1 x} dx - \frac{12\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} k_0 e^{z_2} \int_{R^*}^1 x g_0(x) e^{-z_2 x} dx \quad (\text{A.95})$$

y resulta ser inmediata si admitimos que en tan reducido intervalo de integración, el valor de la *RDF* permanece prácticamente constante y puede ser extraído fuera de la integral

$$a_{12} \simeq \frac{12\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} k_0 e^{z_1} g_0(R^*) \int_{R^*}^1 x e^{-z_1 x} dx - \frac{12\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} k_0 e^{z_2} g_0(R^*) \int_{R^*}^1 x e^{-z_2 x} dx \quad (\text{A.96})$$

La integral resultante es inmediata, y el término a_{12} puede ser expresada de forma compacta

$$a_{12} \simeq 12 \frac{\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} g_0(R^*) (J_{12a} - J_{12b}) \quad (\text{A.97})$$

$$J_{12a} = k_0 e^{z_1(1-R^*)} \left(\frac{1}{z_1^2} + \frac{R^*}{z_1} \right) - \left(\frac{1}{z_1^2} + \frac{1}{z_1} \right) \quad (\text{A.98})$$

$$J_{12b} = k_0 e^{z_2(1-R^*)} \left(\frac{1}{z_2^2} + \frac{R^*}{z_2} \right) - \left(\frac{1}{z_2^2} + \frac{1}{z_2} \right) \quad (\text{A.99})$$

con $g_0(R^*)$ definido en la ec. A.43.

Integral a_{13}

Se define como

$$a_{13} = \frac{12\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} \int_{R^*}^{\infty} \varphi_p(x) x^2 dx \quad (\text{A.100})$$

y para el potencial de Yukawa resulta ser inmediata

$$a_{13} = -\frac{12\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} k_0 e^{z_1} \int_{R^*}^{\infty} x e^{-z_1 x} dx + \frac{12\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} k_0 e^{z_2} \int_{R^*}^{\infty} x e^{-z_2 x} dx \quad (\text{A.101})$$

que podríamos poner como

$$a_{13} = 12 \frac{\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} (-J_{13a} + J_{13b}) \quad (\text{A.102})$$

$$J_{13a} = k_0 e^{z_1(1-R^*)} \left(\frac{1+z_1 R^*}{z_1^2} \right) \quad (\text{A.103})$$

$$J_{13b} = k_0 e^{z_2(1-R^*)} \left(\frac{1+z_2 R^*}{z_2^2} \right) \quad (\text{A.104})$$

Integral a₂₁

La integral de segundo orden tendrá ahora cuatro términos, ya que debemos recordar que el término $g_I(r)$ presenta a su vez una doble contribución para describir la perturbación sobre el sistema de referencia. Tendremos así

$$a_{21} = \frac{6\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} \int_{R^*}^{\infty} g_1(x) \varphi_p(x) x^2 dx \quad (\text{A.105})$$

$$a_{21} = -\frac{6\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} k_0 e^{z_1} \int_{R^*}^{\infty} x g_1(x) e^{-z_1 x} dx + \frac{6\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} k_0 e^{z_2} \int_{R^*}^{\infty} x g_1(x) e^{-z_2 x} dx \quad (\text{A.106})$$

$$a_{21} = -\frac{6\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} k_0 e^{z_1} G_1(z_1) + \frac{6\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} k_0 e^{z_2} G_1(z_2) \quad (\text{A.107})$$

donde la transformada de Laplace para el término $g_I(r)$, corresponde ahora a una generalización de la ec. A.37

$$G_1(z) = \frac{1}{T^*} \frac{k_0 e^{z_1(1-R^*)} e^{-z R^*}}{(z+z_1) Q^2(z R^*) Q^2(z_1 R^*)} - \frac{1}{T^*} \frac{k_0 e^{z_2(1-R^*)} e^{-z R^*}}{(z+z_2) Q^2(z R^*) Q^2(z_2 R^*)} \quad (\text{A.108})$$

y por tanto al aplicarlas a nuestro caso particular, tendremos

$$a_{21} = -\frac{6\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} k_0 e^{z_1} \left[\frac{1}{T^*} \frac{k_0 e^{z_1(1-R^*)} e^{-z_1 R^*}}{(z_1+z_1) Q^2(z_1 R^*) Q^2(z_1 R^*)} - \frac{1}{T^*} \frac{k_0 e^{z_2(1-R^*)} e^{-z_1 R^*}}{(z_1+z_2) Q^2(z_1 R^*) Q^2(z_2 R^*)} \right] \\ + \frac{6\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} k_0 e^{z_2} \left[\frac{1}{T^*} \frac{k_0 e^{z_1(1-R^*)} e^{-z_2 R^*}}{(z_2+z_1) Q^2(z_2 R^*) Q^2(z_1 R^*)} - \frac{1}{T^*} \frac{k_0 e^{z_2(1-R^*)} e^{-z_2 R^*}}{(z_2+z_2) Q^2(z_2 R^*) Q^2(z_2 R^*)} \right] \quad (\text{A.109})$$

El resultado final, tras ser reordenado, será

$$a_{21} = 6 \frac{\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^{*2}} (-J_{21a} + J_{21b} - J_{21c}) \quad (\text{A.110})$$

$$J_{21a} = \frac{k_0^2 e^{2z_1(1-R^*)}}{2z_1 Q^4(z_1 R^*)} \quad (\text{A.111})$$

$$J_{21b} = \frac{2k_0^2 e^{z_1(1-R^*)} e^{z_2(1-R^*)}}{(z_1 + z_2) Q^2(z_1 R^*) Q^2(z_2 R^*)} \quad (\text{A.112})$$

$$J_{21c} = \frac{k_0^2 e^{2z_2(1-R^*)}}{2z_2 Q^4(z_2 R^*)} \quad (\text{A.113})$$

Integral a₂₂

La integral se define como

$$a_{22} = -\frac{6\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} \int_{R^*}^1 g_1(x) \varphi_p(x) x^2 dx \quad (\text{A.114})$$

$$a_{22} = \frac{6\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} k_0 e^{z_1} \int_{R^*}^1 x g_1(x) e^{-z_1 x} dx - \frac{6\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} k_0 e^{z_2} \int_{R^*}^1 x g_1(x) e^{-z_2 x} dx \quad (\text{A.115})$$

y de nuevo, como en la integral a_{12} , al considerar que la *RDF* permanece prácticamente constante en el intervalo de integración, tendremos

$$a_{22} \simeq \frac{6\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} k_0 e^{z_1} g_1(R^*) \int_{R^*}^1 x e^{-z_1 x} dx - \frac{6\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} k_0 e^{z_2} g_1(R^*) \int_{R^*}^1 x e^{-z_2 x} dx \quad (\text{A.116})$$

integrales inmediatas que proporcionan finalmente

$$a_{22} \simeq 6 \frac{\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^{*2}} \omega_1(R^*) (J_{22a} - J_{22b}) \quad (\text{A.117})$$

$$J_{22a} = k_0 e^{z_1(1-R^*)} \left(\frac{1}{z_1^2} + \frac{R^*}{z_1} \right) - \left(\frac{1}{z_1^2} + \frac{1}{z_1} \right) \quad (\text{A.118})$$

$$J_{22b} = k_0 e^{z_2(1-R^*)} \left(\frac{1}{z_2^2} + \frac{R^*}{z_2} \right) - \left(\frac{1}{z_2^2} + \frac{1}{z_2} \right) \quad (\text{A.119})$$

con el valor de contacto para la *RDF*

$$g_1(R^*) = \frac{\omega_1(R^*)}{T^*} \quad (\text{A.120})$$

descrito en la ec. A.44

A.7 Ecuación de estado para el potencial de Lennard-Jones

Como hemos mencionado anteriormente, diversos potenciales esféricos pueden ser bien emulados mediante el uso de un potencial de Yukawa, incluso con una sola cola atractiva y otra repulsiva. Es por ello que los resultados analíticos del cálculo de perturbaciones para un potencial de Yukawa pueden ser indirectamente referidos a un potencial de Lennard-Jones

$$u_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{A.121})$$

tan solo optimizando el valor de los parámetros k_0, z_1, z_2 , de esta equivalencia en la ec. A.3.

A.7.1 Mapeado del potencial de LJ con el potencial de Yukawa

Para tal fin, el criterio impuesto por Tang y Lu para encontrar la equivalencia óptima es imponer simultáneamente la triple condición

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dr} [ru_{Yuk}(r, k_0, z_1, z_2)]_{r=\sigma} &= \frac{d}{dr} [ru_{LJ}(r)]_{r=\sigma} \\ \frac{d}{dz_1} \int_{\sigma}^{3\sigma} [ru_{Yuk}(r, k_0, z_1, z_2) - ru_{LJ}(r)]^2 dr &= 0 \\ \frac{d}{dz_2} \int_{\sigma}^{3\sigma} [ru_{Yuk}(r, k_0, z_1, z_2) - ru_{LJ}(r)]^2 dr &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.122})$$

La resolución de un sistema de ecuaciones con estas tres condiciones, no resulta analítico ni especialmente sencillo. Alternativamente, podría recurrirse a imponer la condición de minimizar las diferencias entre ambos potenciales

$$\sum_{i=1}^n \left[u_{Yuk}(r_i, k_0, z_1, z_2) - u_{LJ}(r_i) \right]^2 = \min \quad (\text{A.123})$$

en un conjunto discreto de distancias pertenecientes al intervalo $[\sigma < r < 3\sigma]$, procedimiento que es el utilizado en esta tesis. Obsérvese que la región repulsiva del potencial, entre $[0 < r < \sigma]$, será emulada aparte, mediante la búsqueda de un sistema de esferas duras equivalente. De hecho, puede comprobarse que el intento de reproducir más adecuadamente la contribución repulsiva de nuestro sistema real, forzaría al potencial de Yukawa a reproducir menos eficazmente la parte atractiva, empeorando los resultados globales.

Por análisis numérico mediante cualquiera de los dos procedimientos descritos, puede deducirse que los valores óptimos para el mapeo del potencial de Lennard-Jones con el de Yukawa, son

$$k_0 = 2.1714 \quad z_1 = 2.9637 \quad z_2 = 14.0167 \quad (\text{A.124})$$

Pese a esta emulación, las diferencias de funcionalidad entre ambos potenciales se hacen patentes en el límite asintótico de grandes distancias

$$\lim_{r \rightarrow \infty} u_{LJ}(r) \sim -r^{-6} \neq \lim_{r \rightarrow \infty} u_{Yuk}(r) \sim -\frac{e^{-k_2 r}}{r} \quad (\text{A.125})$$

donde no hay una buena coincidencia entre ambos tipos de potencial. Para tratar de compensar esta discrepancia habitualmente se recurre a reemplazar el potencial de LJ en todas aquellas integrales donde aparece explícitamente, es decir aquellas que no están directamente relacionadas con la solución MSA. Tendríamos así que las ecs. A.86 y A.87, para el caso Lennard-Jones, deben ser reemplazadas por

$$\begin{aligned} a_1 = & \frac{12\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} \int_{R^*}^{\infty} h_0(x) u_{Yuk}(x) x^2 dx - \frac{12\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} \int_{R^*}^1 g_0(x) \varphi_{LJ}(x) x^2 dx \\ & + \frac{12\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} \int_{R^*}^{\infty} \varphi_{LJ}(x) x^2 dx \end{aligned} \quad (\text{A.126})$$

$$a_2 = \frac{6\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} \int_{R^*}^{\infty} g_1(x) \varphi_{Yuk}(x) x^2 dx - \frac{6\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} \int_{R^*}^1 g_1(x) \varphi_{LJ}(x) x^2 dx \quad (\text{A.127})$$

Igualmente, en el cálculo del diámetro de esfera dura equivalente con la ec. A.83, debe trabajarse directamente con el potencial de Lennard-Jones

$$R^*(T^*) = \frac{R(T^*)}{\sigma} = 1 - \int_0^1 e^{-\varphi_{LJ}(x)/T^*} dx \quad (\text{A.128})$$

Para facilitar la analiticidad del conjunto de la ecuación de estado, resulta muy conveniente trabajar con expresiones de parametrización empírica de esta integral. En la bibliografía están disponibles varias alternativas prácticas que pueden verse resumidas en [Tang, 2002]. Una de ellas [Cotterman et al, 1986] presenta una estructura particularmente simple

$$R^*(T^*) = \frac{1 + 0.2977 T^*}{1 + 0.33163 T^* + 1.0477 \cdot 10^{-3} T^{*2}} \quad (\text{A.129})$$

y es la que nosotros utilizaremos preferentemente. Otras propuestas [Souza y Ben-Amotz, 1993] parte de parametrizaciones más acordes con la separación WCA, y a pesar de su mayor complejidad

$$R^*(T^*) = 2^{1/6} \left[1 + \left(1 + \frac{T^* - 0.05536 T^{*2} + 7.278 \cdot 10^{-4} T^{*4} + 0.2977 T^*}{1.1287} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{-\frac{1}{6}} \quad (\text{A.130})$$

no parecen tener una mejor capacidad de reproducción de los resultados numéricos de la ec. A.129.

A.7.2 Cálculo de las integrales de perturbación

El esquema de términos de perturbación presentado en la ec. A.70, sigue siendo válido, y tan solo los términos a_{12} , a_{13} y a_{22} , sufrirán algún de modificación con respecto a las expresiones dadas para el potencial de Yukawa.

$$a^{res} = a_0 + a_1 + a_2 + \dots = a_0 + (a_{11} + a_{12}^{LJ} + a_{13}^{LJ}) + (a_{21} + a_{22}^{LJ}) + \dots \quad (\text{A.131})$$

Integral a_{12} para el potencial de Lennard-Jones

La integral es ahora planteada, bajo el mismo tipo de aproximación para considerar constante la *RDF* en el intervalo de integración, como

$$a_{12}^{LJ} = -\frac{12\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} \int_{R^*}^1 g_0(x) \varphi_{LJ}(x) x^2 dx \simeq -\frac{12\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} g_0(R^*) \int_{R^*}^1 4(x^{-12} - x^{-6}) x^2 dx \quad (\text{A.132})$$

resultando

$$a_{12}^{LJ} \simeq 12 \frac{\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} g_0(R^*) (J_{12a} - J_{12b}) \quad (\text{A.133})$$

$$J_{12a} = \frac{4}{9} \left(1 - \frac{1}{R^{*9}} \right) \quad (\text{A.134})$$

$$J_{12b} = \frac{4}{3} \left(1 - \frac{1}{R^{*3}} \right) \quad (\text{A.135})$$

con

$$g_0(R^*) = \frac{(1 + \eta/2)}{(1 - \eta)^2} \quad (\text{A.136})$$

Integral a_{13} para el potencial de Lennard-Jones

Para la integración de la asíntota de larga distancia del potencial, tendremos

$$a_{13}^{LJ} = \frac{12\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} \int_{R^*}^{\infty} \varphi_{LJ}(x) x^2 dx = \frac{12\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} \int_{R^*}^{\infty} 4(x^{-12} - x^{-6}) x^2 dx \quad (\text{A.137})$$

que proporciona

$$a_{13}^{LJ} = 12 \frac{\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} (J_{13a} - J_{13b}) \quad (\text{A.138})$$

$$J_{13a} = \frac{4}{9} \frac{1}{R^{*9}} \quad (\text{A.139})$$

$$J_{13b} = \frac{4}{3} \frac{1}{R^{*3}} \quad (\text{A.140})$$

Integral a_{22} para el potencial de Lennard-Jones

La integral se define como

$$a_{22}^{LJ} = -\frac{6\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} \int_{R^*}^1 g_1(x) \varphi_{LJ}(x) x^2 dx \simeq -\frac{6\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^*} g_1(R^*) \int_{R^*}^1 4(x^{-12} - x^{-6}) x^2 dx \quad (\text{A.141})$$

y resulta ser inmediata, siempre bajo la aproximación de mantener constante la *RDF*, obteniéndose

$$a_{22}^{LJ} \simeq 6 \frac{\eta}{R^{*3}} \frac{1}{T^{*2}} \omega_1(R^*) (J_{22a} - J_{22b}) \quad (\text{A.143})$$

$$J_{22a} = \frac{4}{9} \left(1 - \frac{1}{R^{*9}} \right) \quad (\text{A.143})$$

$$J_{22b} = \frac{4}{3} \left(1 - \frac{1}{R^{*3}} \right) \quad (\text{A.144})$$

con el valor de contacto para la *RDF*, término $\omega_1(R^*)$, dado en la ec. A.120

Apéndice B: CÁLCULO ANALÍTICO DE LA FUNCIÓN DE CORRELACIÓN DIRECTA A PARTIR DEL FORMALISMO DE TANG

B.1 Soluciones analíticas para la función de correlación directa de un potencial de Yukawa con doble cola

La introducción de la relación de cierre *MSA*, e incluso de su versión mejorada *GMSA*, definidas en las ecs. A.18 y A.19, dentro de la ecuación integral de Ornstein-Zernike, ec. A.12, también permiten la obtención de soluciones exactas y completamente analíticas para la función de correlación directa (*DCF*), cuando el potencial del sistema es de tipo Yukawa. En efecto, definido el potencial de Yukawa en forma reducida al estilo de la ec. A.10

$$u_{Yuk}(\tilde{r}) = \begin{cases} \tilde{r} \leq 1 & \rightarrow \infty \\ \tilde{r} > 1 & \rightarrow -\varepsilon_1^{eff} \frac{e^{-z_1^{eff}(\tilde{r}-1)}}{\tilde{r}} + \varepsilon_2^{eff} \frac{e^{-z_2^{eff}(\tilde{r}-1)}}{\tilde{r}} \end{cases} \quad (B.1)$$

resulta posible demostrar que la función de correlación directa puede ser escrita en dos contribuciones

$$c_{Yuk}(\tilde{r}) = c_{rep}(\tilde{r}) + c_{att}(\tilde{r}) \quad \forall \tilde{r} = r/R \quad (B.2)$$

donde, tras tener en cuenta la aproximación *GMSA* descrita en la ec. A.19, y las peculiaridades del intervalo donde se definen cada una de las contribuciones, la función de correlación directa para un potencial de Yukawa, constará de los siguientes términos

$$c(\tilde{r}) = \begin{cases} \tilde{r} \leq 1 & \rightarrow \left[c_{HS}^{MSA}(\tilde{r}) + c_0^{GMSA}(\tilde{r}) + c_1^{GMSA}(\tilde{r}) \right]_{rep} + \left[c_0^{RPA}(\tilde{r}) + c_1^{RPA}(\tilde{r}) \right]_{att} \\ \tilde{r} > 1 & \rightarrow \left[c_0^{GMSA}(\tilde{r}) \right]_{rep} + \left[c_0^{RPA}(\tilde{r}) \right]_{att} \end{cases} \quad (B.3)$$

Derivado de la propia naturaleza elegida para la aproximación *GMSA*, la cual presenta una funcionalidad idéntica a una cola de Yukawa, se produce una interesante identidad, de forma tal que, en el caso particular de este potencial, los términos *GMSA* y *RPA* presentan la misma forma funcional

$$c_0^{GMSA}(\tilde{r}) = c_0^{RPA}(\tilde{r}) \quad c_1^{GMSA}(\tilde{r}) = c_1^{RPA}(\tilde{r}) \quad (B.4)$$

aunque veremos que los parámetros que afectan a cada uno de ellos, son diferentes.

Cada una de los términos en la ec. B.3, puede ser dotado de una funcionalidad específica mediante un complicado proceso de cálculo para la resolución de la ecuación integral de Ornstein-Zernike, haciendo un uso extenso de diversos tipos de transformadas, y que aquí obviaremos deliberadamente. Remitimos al lector interesado a la referencia original [Tang, 2003] y a los posteriores resúmenes simplificados [Tang y Wu, 2004; Tang, 2005; Tang, 2007]. A continuación presentamos las expresiones analíticas, que se obtienen para el potencial de Yukawa

B.1.1 Contribución repulsiva

Para la contribución estricta de esferas duras, correspondiente al núcleo interno del potencial, puede demostrarse que la contribución estrictamente *MSA* es

$$c_{HS}^{MSA}(\tilde{r}) = \begin{cases} \tilde{r} \leq 1 & \rightarrow -\frac{\eta(1+2\eta)^2}{2(1-\eta)^4} \tilde{r}^3 + \frac{6\eta(1+\eta+\eta^2/4)^2}{(1-\eta)^4} \tilde{r} - \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} \\ \tilde{r} > 1 & \rightarrow 0 \end{cases} \quad (B.5)$$

y la correspondiente a la relación *GMSA* de orden cero

$$c_0(\tilde{r}, z_j^{eff}, T_j^{eff}) \equiv c_0^{GMSA}(\tilde{r}) \equiv c_0^{RPA}(\tilde{r}) = \frac{1}{T_j^{eff}} \frac{e^{-z_j^{eff} R^*(\tilde{r}-1)}}{\tilde{r}} \quad \forall \tilde{r} \quad (B.6)$$

donde los términos efectivos para z_j y T_j serán definidos con posterioridad

B.1.2 Contribución atractiva

Los términos de orden cero para la *GMSA* y *RPA*, también son analíticos, y pueden expresarse mediante

$$c_1(\tilde{r}, z_j^{eff}, T_j^{eff}) \equiv c_1^{GMSA}(\tilde{r}) \equiv c_1^{RPA}(\tilde{r}) = -\frac{1}{T_j^{eff}} \frac{F(\tilde{r}, z_j^{eff}, \eta)}{\tilde{r}} \quad \forall \tilde{r} \quad (B.7)$$

La función F de la ec. B.7, responde a una funcionalidad algo complicada, pero en cualquier caso puede expresarse como una suma de varios términos parciales

$$F(\tilde{r}, \eta, z_j^{eff}) = \chi_1(\eta, z_j^{eff}) e^{-z_j^{eff}(\tilde{r}-1)} + \chi_2(\eta, z_j^{eff}) e^{z_j^{eff}(\tilde{r}-1)} + \chi_3(\eta, z_j^{eff}) + \chi_4(\eta, z_j^{eff}) \tilde{r}^4 + \chi_5(\eta, z_j^{eff}) \tilde{r}^2 + \chi_6(\eta, z_j^{eff}) \tilde{r} \quad (B.8)$$

donde

$$\chi_0(\eta, z_j^{eff}) = (1-\eta)^4 (z_j^{eff})^6 Q^2(z_j^{eff}) \quad (B.9)$$

$$\chi_1(\eta, z_j^{eff}) = \frac{S^2(z_j^{eff})}{\chi_0(\eta, z_j^{eff})} \quad (B.10)$$

$$\chi_2(\eta, z_j^{eff}) = \frac{144\eta^2 L^2(z_j^{eff})}{\chi_0(\eta, z_j^{eff})} \quad (B.12)$$

$$\chi_3(\eta, z_j^{eff}) = \frac{24\eta S(z_j^{eff})L(z_j^{eff})}{\chi_0(\eta, z_j^{eff})} \quad (B.13)$$

$$\chi_4(\eta, z_j^{eff}) = \frac{-12\eta^2 \left[(1+2\eta)^2 (z_j^{eff})^4 + (1-\eta)(1+2\eta)(z_j^{eff})^5 \right]}{\chi_0(\eta, z_j^{eff})} \quad (B.14)$$

$$\chi_5(\eta, z_j^{eff}) = \frac{12\eta \left[S(z_j^{eff}) L(z_j^{eff}) (z_j^{eff})^2 - (1-\eta)^2 (1+\eta/2) (z_j^{eff})^6 \right]}{(\eta, z_j^{eff})} \quad (B.15)$$

$$\chi_6(\eta, z_j^{eff}) = \frac{-24\eta \left[(1+2\eta)^2 (z_j^{eff})^4 + (1-\eta)(1+2\eta) (z_j^{eff})^5 \right]}{\chi_0(\eta, z_j^{eff})} \quad (B.16)$$

para las que una vez más recordamos que, las definiciones dadas en las ecs. A.39, A.40 y A.41, siguen siendo válidas para las funciones $Q(t)$, $L(t)$ y $S(t)$.

En todas las expresiones anteriores, se ha recurrido a la notación de variables reducidas que fue especificada en el epígrafe A.1, las cuales resultarán válidas para $j = 1$ y 2 . A ellas deben añadirse dos nuevos parámetros, que provienen de la contribución *GMSA*, y que tras identificar los parámetros K^* y ξ^* de la ec. A.16 por consistencia termodinámica entre las ecuaciones de presión y compresibilidad, puede demostrarse que

$$z_0^{eff} \equiv \xi^* = \frac{2(1+2\eta)}{(4-\eta)(1-\eta)^2} \left(3 + \sqrt{21 - 15\eta + 3\eta^2} \right) \quad (B.17)$$

$$T_0^{eff} \equiv \frac{1}{K^* R^*} = \frac{2(1-\eta)^3}{\eta^2 Q^2(\xi^*)} \quad (B.18)$$

siendo $Q(t)$ la función auxiliar que ya fue definida en la ec. A.39.

Antes de finalizar este epígrafe, realizaremos una última reestructuración esquemática que nos oriente en esta complicada jerarquía de términos, y para las que ni siquiera las referencias originales son del todo clarificadoras. Obsérvese en cualquier caso tendremos términos relacionados con la aproximación *GMSA* de esferas duras, los cuales estarán definidos mediante los parámetros efectivos z_0 y T_0 y otros términos relacionados con las colas de Yukawa que estarán contemplados a través de los parámetros con subíndices 1 y 2 . De esta forma, el esquema propuesto en la ec. B.3, podría concretarse para el potencial de Yukawa de doble cola en la expresión

$$c_{Yuk}(\tilde{r}) = \begin{cases} \tilde{r} \leq 1 & \rightarrow \left[c_{HS}^{MSA}(\tilde{r}) + c_0(\tilde{r}, z_0^{eff}, T_0^{eff}) + c_1(\tilde{r}, z_0^{eff}, T_0^{eff}) \right]_{rep} \\ & + \left[c_0(\tilde{r}, z_1^{eff}, T_1^{eff}) + c_1(\tilde{r}, z_1^{eff}, T_1^{eff}) - c_0(\tilde{r}, z_2^{eff}, T_2^{eff}) - c_1(\tilde{r}, z_2^{eff}, T_2^{eff}) \right]_{att} \\ \tilde{r} > 1 & \rightarrow \left[c_0(\tilde{r}, z_0^{eff}, T_0^{eff}) \right]_{rep} + \left[c_0(\tilde{r}, z_1^{eff}, T_1^{eff}) - c_0(\tilde{r}, z_2^{eff}, T_2^{eff}) \right]_{att} \end{cases} \quad (B.19)$$

$$c_{Yuk}(\tilde{r}) = \begin{cases} \tilde{r} \leq 1 & \rightarrow c_{HS}^{MSA}(\tilde{r}, \eta) + \frac{1}{T_0^{eff}} \left[\frac{e^{-z_0^{eff}(\tilde{r}-1)}}{\tilde{r}} - \frac{F(\tilde{r}, z_0^{eff}, \eta)}{\tilde{r}} \right] + \frac{1}{T_1^{eff}} \left[\frac{e^{-z_1^{eff}(\tilde{r}-1)}}{\tilde{r}} - \frac{F(\tilde{r}, z_1^{eff}, \eta)}{\tilde{r}} \right] \\ & - \frac{1}{T_2^{eff}} \left[\frac{e^{-z_2^{eff}(\tilde{r}-1)}}{\tilde{r}} - \frac{F(\tilde{r}, z_2^{eff}, \eta)}{\tilde{r}} \right] \\ \tilde{r} > 1 & \rightarrow \frac{1}{T_0^{eff}} \frac{e^{-z_0^{eff}(\tilde{r}-1)}}{\tilde{r}} + \frac{1}{T_1^{eff}} \frac{e^{-z_1^{eff}(\tilde{r}-1)}}{\tilde{r}} - \frac{1}{T_2^{eff}} \frac{e^{-z_2^{eff}(\tilde{r}-1)}}{\tilde{r}} \end{cases} \quad (B.20)$$

Cabe señalar finalmente que la diferencia en el comportamiento asintótico de larga distancia de los potenciales Yukawa y Lennard-Jones, nos condiciona a introducir algunas modificaciones en esta expresión, las cuales afectan exclusivamente a los términos cuyo origen son las contribuciones *RPA*. De esta forma tendremos

$$c_1^{RPA}(\tilde{r}) = -\beta u_{LJ}(\tilde{r}) = -\frac{4}{kT} \varepsilon \left[(\tilde{r} R^*)^{-12} - (\tilde{r} R^*)^{-6} \right] = -\frac{4}{T^*} \left[(\tilde{r} R^*)^{-12} - (\tilde{r} R^*)^{-6} \right] \quad (B.21)$$

y en consecuencia

$$c_{LJ}(\tilde{r}) = \begin{cases} \tilde{r} \leq 1 & \rightarrow c_{HS}^{MSA}(\tilde{r}, \eta) + \frac{1}{T_0^{eff}} \left[\frac{e^{-z_0^{eff}(\tilde{r}-1)}}{\tilde{r}} - \frac{F(\tilde{r}, z_0^{eff}, \eta)}{\tilde{r}} \right] + \frac{1}{T_1^{eff}} \left[\frac{e^{-z_1^{eff}(\tilde{r}-1)}}{\tilde{r}} - \frac{F(\tilde{r}, z_1^{eff}, \eta)}{\tilde{r}} \right] \\ & - \frac{1}{T_2^{eff}} \left[\frac{e^{-z_2^{eff}(\tilde{r}-1)}}{\tilde{r}} - \frac{F(\tilde{r}, z_2^{eff}, \eta)}{\tilde{r}} \right] \\ \tilde{r} > 1 & \rightarrow \frac{1}{T_0^{eff}} \frac{e^{-z_0^{eff}(\tilde{r}-1)}}{\tilde{r}} - \frac{4}{T^*} (\tilde{r} R^*)^{-12} + \frac{4}{T^*} (\tilde{r} R^*)^{-6} \end{cases} \quad (B.22)$$

con

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon} \quad (B.23)$$

A manera ilustrativa, en la Fig. B.1 presentamos el hábito de la *DCF* de esferas duras para diferentes valores de la densidad reducida, observándose la ligera corrección que establece la *GMSA* sobre la *MSA* a distancias inferiores al radio del núcleo duro, así como la también pequeña corrección para la región externa a este núcleo, donde la *MSA* sería estrictamente nula, pero no la *GMSA*.

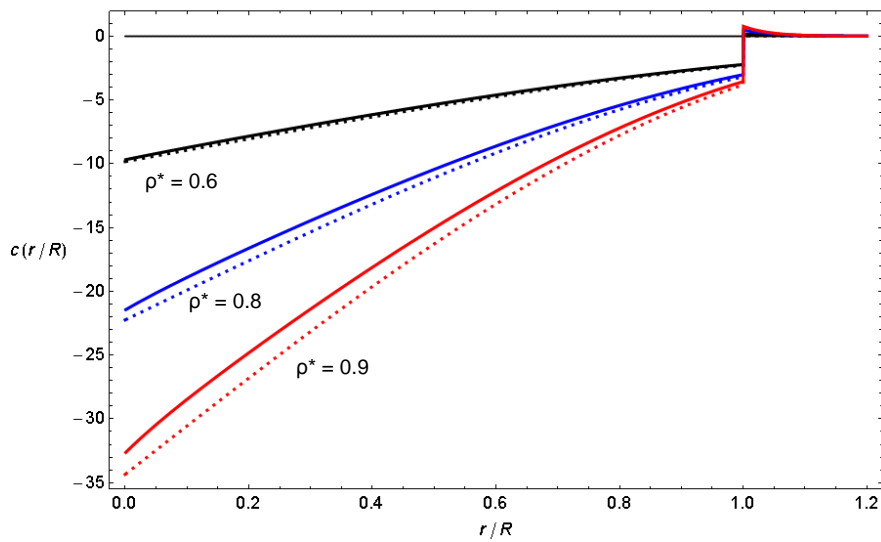


Figura B.1: Representación del hábito de la función de correlación directa $c(r)$ del potencial de esferas duras, a partir de los correspondientes términos en la ec.B.22. La línea discontinua corresponde a la relación de cierre MSA y la continua a la GMSA.

En la Fig. B.2, representamos la DCF de un potencial de Lennard-Jones, esta vez con la esperada dependencia simultánea de la densidad y de la temperatura reducida.

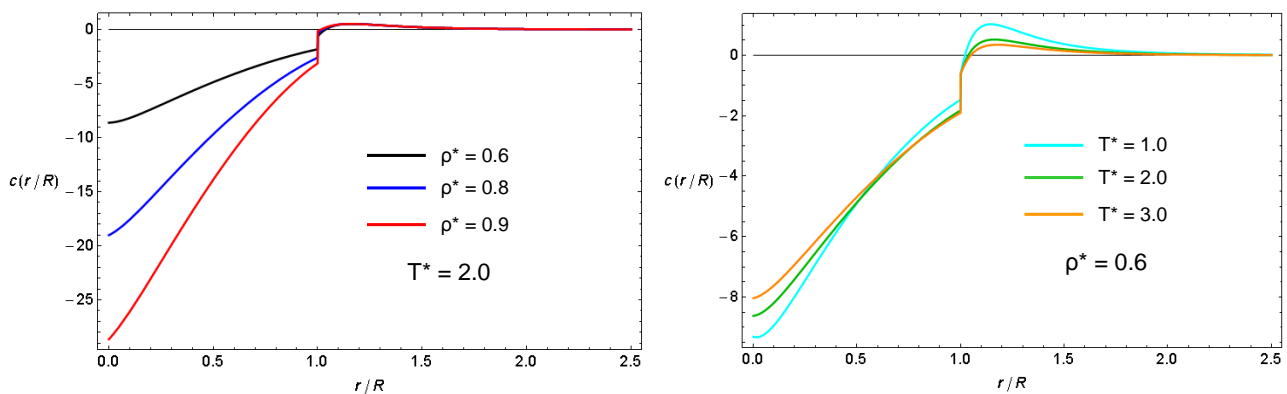


Figura B.2: Representación del hábito de la función de correlación directa $c(r)$ del potencial de Lennard-Jones, ec. B.22, mapeado mediante una doble cola de Yukawa con los valores ($k_0 = 2.1714$, $z_1 = 2.9637$, $z_2 = 14.0167$).

B.2 Integrales de momentos sobre la función de correlación

Definimos la integral de momento ν sobre la función de correlación directa como

$$I_\nu = \int_0^\infty r^\nu c(r) d\vec{r} = 4\pi \int_0^\infty r^{\nu+2} c(r) dr \quad (\text{B.24})$$

y tras realizar algunos cambios de variable relacionados con la distancia reducida

$$I_\nu = 4\pi R^{\nu+3} \int_0^\infty \tilde{r}^{\nu+2} c(\tilde{r}) d\tilde{r} = 4\pi \sigma^{\nu+3} R^{*\nu+3} \int_0^\infty \tilde{r}^{\nu+2} c(\tilde{r}) d\tilde{r} \quad (\text{B.25})$$

puede ser descompuesta en los términos correspondientes a la integración de distancias en el interior y en el exterior del núcleo

$$I_\nu = 4\pi \sigma^{\nu+3} R^{*\nu+3} (I_\nu^{\text{int}} + I_\nu^{\text{ext}}) \quad (\text{B.26})$$

De acuerdo con el esquema de separación de contribuciones para la función de correlación directa de un potencial de Lennard-Jones, según la ec. B.22, el término integrado sobre el interior del núcleo es

$$\begin{aligned} I_\nu^{\text{int}} = & \int_0^1 \tilde{r}^{\nu+2} c_{\text{int}}(\tilde{r}) d\tilde{r} = \int_0^1 \tilde{r}^{\nu+2} c_{HS}^{MSA}(\tilde{r}) d\tilde{r} + \int_0^1 \tilde{r}^{\nu+2} c_1(\tilde{r}, z_0^{\text{eff}}, T_0^{\text{eff}}) d\tilde{r} \\ & + \int_0^1 \tilde{r}^{\nu+2} c_1(\tilde{r}, z_1^{\text{eff}}, T_1^{\text{eff}}) d\tilde{r} - \int_0^1 \tilde{r}^{\nu+2} c_1(\tilde{r}, z_2^{\text{eff}}, T_2^{\text{eff}}) d\tilde{r} \end{aligned} \quad (\text{B.27})$$

Para encontrar una solución a esta integral, comenzamos por definir los términos integrales parciales

$$J_\nu^{HS} = \int_0^1 \tilde{r}^{\nu+2} c_{HS}^{MSA}(\tilde{r}) d\tilde{r} \quad (\text{B.28})$$

$$J_\nu^0(z_j^{\text{eff}}, T_j^{\text{eff}}) = \int_0^1 \tilde{r}^{\nu+2} c_0(\tilde{r}, z_j^{\text{eff}}, T_j^{\text{eff}}) d\tilde{r} \quad (\text{B.29})$$

$$J_\nu^1(z_j^{\text{eff}}, T_j^{\text{eff}}) = \int_0^1 \tilde{r}^{\nu+2} c_1(\tilde{r}, z_j^{\text{eff}}, T_j^{\text{eff}}) d\tilde{r} \quad (\text{B.30})$$

cada uno de los cuales puede ser calculado por separado. En primer lugar, tenemos la contribución de HS que deriva de la MSA , de integración inmediata

$$J_{\nu}^{HS} = \int_0^1 \tilde{r}^{\nu+2} \left(\alpha_1 \tilde{r}^3 + \alpha_2 \tilde{r} + \alpha_3 \right) d\tilde{r} = \frac{\alpha_1}{(\nu+6)} + \frac{\alpha_2}{(\nu+4)} + \frac{\alpha_3}{(\nu+3)} \quad (\text{B.31})$$

donde los términos α_j deben identificarse con los coeficientes, dependientes del factor de empaquetamiento η , del polinomio en la ec. B.5.

Para la siguiente integral tenemos una solución semi-analítica

$$J_{\nu}^0(z_j^{\text{eff}}, T_j^{\text{eff}}) = \int_0^1 \tilde{r}^{\nu+2} \frac{1}{T_j^{\text{eff}}} \frac{e^{-z_j^{\text{eff}}(\tilde{r}-1)}}{\tilde{r}} d\tilde{r} \quad (\text{B.32})$$

$$J_{\nu}^0(z_j^{\text{eff}}, T_j^{\text{eff}}) = \frac{1}{T_j^{\text{eff}}} \int_0^1 \tilde{r}^{\nu+1} e^{-z_j^{\text{eff}}(\tilde{r}-1)} d\tilde{r} = \frac{e^{z_j^{\text{eff}}}}{T_j^{\text{eff}}} (z_j^{\text{eff}})^{-(\nu+2)} \left[\Gamma(\nu+2) - \Gamma(\nu+2, z_j^{\text{eff}}) \right] \quad (\text{B.33})$$

donde se ha hecho uso de la *integral gamma de Euler*, definida como

$$\Gamma(n) = \int_0^{\infty} t^{n-1} e^{-t} dt \quad n > 0 \quad (\text{B.34})$$

La tercera integral del interior del núcleo, de acuerdo con la definición que aparece en la ec. B.8 para la función $F(r)$

$$J_{\nu}^1(z_j^{\text{eff}}, T_j^{\text{eff}}) = - \int_0^1 \tilde{r}^{\nu+2} \frac{1}{T_j^{\text{eff}}} \frac{F(\tilde{r}, z_j^{\text{eff}}, \eta)}{\tilde{r}} d\tilde{r} \quad (\text{B.35})$$

vuelve a tener una solución basada en la función gamma

$$\begin{aligned} J_{\nu}^1(z_j^{\text{eff}}, T_j^{\text{eff}}) = & - \frac{1}{T_j^{\text{eff}}} \left\{ \chi_1 e^{z_j^{\text{eff}}} (z_j^{\text{eff}})^{-(\nu+2)} \left[\Gamma(\nu+2) - \Gamma(\nu+2, z_j^{\text{eff}}) \right] \right. \\ & + \chi_2 e^{-z_j^{\text{eff}}} (-z_j^{\text{eff}})^{-(\nu+2)} \left[\Gamma(\nu+2) - \Gamma(\nu+2, -z_j^{\text{eff}}) \right] \\ & \left. + \frac{\chi_3}{(\nu+2)} + \frac{\chi_4}{(\nu+6)} + \frac{\chi_5}{(\nu+4)} + \frac{\chi_6}{(\nu+3)} \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.36})$$

La integral de momentos para las contribuciones externas al núcleo, corresponden a la expresión

$$I_v^{ext} = \int_1^\infty \tilde{r}^{\nu+2} c_{ext}(\tilde{r}) d\tilde{r} = \int_1^\infty \tilde{r}^{\nu+2} c_0(\tilde{r}, z_0^{eff}, T_0^{eff}) d\tilde{r} + \int_1^\infty \tilde{r}^{\nu+2} c_0(\tilde{r}, z_1^{eff}, T_1^{eff}) d\tilde{r} - \int_1^\infty \tilde{r}^{\nu+2} c_0(\tilde{r}, z_2^{eff}, T_2^{eff}) d\tilde{r} \quad (B.37)$$

si bien en el caso de ser aplicado a un potencial de Lennard-Jones, deberíamos reemplazarla por

$$I_v^{ext} = \int_1^\infty \tilde{r}^{\nu+2} c_{ext}(\tilde{r}) d\tilde{r} = \int_1^\infty \tilde{r}^{\nu+2} c_0(\tilde{r}, z_0^{eff}, T_0^{eff}) d\tilde{r} + \int_1^\infty \tilde{r}^{\nu+2} c_1^{RPA}(\tilde{r}, T^*) d\tilde{r} \quad (B.38)$$

Tan solo es necesario definir ahora dos términos generales más

$$J_v^2(z_j^{eff}, T_j^{eff}) = \int_1^\infty \tilde{r}^{\nu+2} c_0(\tilde{r}, z_j^{eff}, T_j^{eff}) d\tilde{r} \quad (B.39)$$

$$J_v^{LJ}(z_j^{eff}, T_j^{eff}) = \int_1^\infty \tilde{r}^{\nu+2} c_1^{RPA}(\tilde{r}, T^*) d\tilde{r} \quad (B.40)$$

la primera de los cuales

$$J_v^2(z_j^{eff}, T_j^{eff}) = \int_1^\infty \tilde{r}^{\nu+2} c_0(\tilde{r}, z_j^{eff}, T_j^{eff}) d\tilde{r} \quad (B.41)$$

puede ser calculada de forma semi-analítica, recurriendo a la llamada *integral exponencial* $E_n(x)$

$$J_v^2(z_j^{eff}, T_j^{eff}) = \frac{1}{T_j^{eff}} \int_1^\infty \tilde{r}^{\nu+2} \left[\frac{e^{-z_j^{eff}(\tilde{r}-1)}}{\tilde{r}} \right] d\tilde{r} = \frac{e^{z_j^{eff}}}{T_j^{eff}} \int_1^\infty \tilde{r}^{\nu+1} e^{-z_j^{eff} \tilde{r}} d\tilde{r} = \frac{e^{z_j^{eff}}}{T_j^{eff}} E_{-\nu-1}(z_j^{eff}) \quad (B.42)$$

tal que

$$E_n(z) = \int_1^\infty \frac{e^{-zt}}{t^n} dt \quad (B.43)$$

La última de las integrales, relacionada con el potencial de Lennard-Jones, es fácilmente calculable por integración directa

$$J_v^{RPA}(T^*) = -\frac{4}{T^*} \int_1^\infty \tilde{r}^{\nu+2} (\tilde{r} R^*)^{-12} d\tilde{r} + \frac{4}{T^*} \int_1^\infty \tilde{r}^{\nu+2} (\tilde{r} R^*)^{-6} d\tilde{r} \quad (B.44)$$

dando como resultado

$$J_{\nu}^{RPA}(T^*) = -\frac{4}{T^*} \left[\frac{R^{*-12}}{(9-\nu)} - \frac{R^{*-6}}{(3-\nu)} \right] \quad (B.45)$$

Una vez resueltas todas las integrales, y de acuerdo con el esquema de contribuciones de la ec. B.26, el momento de orden ν para la función de correlación directa de un potencial de Lennard-Jones, estará dado por las ecs. B.31, B.33, B.36, B.42 y B.45, combinadas de la siguiente forma

$$I_{\nu}^* = \frac{I_{\nu}}{\sigma^{\nu+3}} = 4\pi R^{*\nu+3} \left[J_{\nu}^{HS} + J_{\nu}^0(z_0^{eff}, T_0^{eff}) + J_{\nu}^1(z_0^{eff}, T_0^{eff}) + J_{\nu}^0(z_1^{eff}, T_1^{eff}) + J_{\nu}^1(z_1^{eff}, T_1^{eff}) \right. \\ \left. - J_{\nu}^0(z_2^{eff}, T_2^{eff}) - J_{\nu}^1(z_2^{eff}, T_2^{eff}) + J_{\nu}^2(z_0^{eff}, T_0^{eff}) + J_{\nu}^{RPA}(T^*) \right] \quad (B.46)$$

donde se ha utilizado el diámetro σ como variable de reducción. Finalmente, representamos en la Fig. B.3, el hábito de algunas isothermas e isocoras de momentos sobre la DFC, observándose al aumentar el orden del momento, la tendencia a la mostrarse muy poco sensibles al cambio de densidad, comportándose como funciones casi exclusivamente dependientes de la temperatura.

B.3 Función de correlación directa para el potencial de Kihara

Casi todas las expresiones planteadas para el potencial de Lennard-Jones, son también directamente aplicables al potencial de Kihara, teniendo solamente en cuenta el necesario mapeado efectivo de los parámetros de Yukawa. Aun así, los términos *RPA* que se relacionan directamente con el potencial, deben ser modificados.

$$c_{Kih}(\tilde{r}) = \begin{cases} \tilde{r} \leq 1 \rightarrow c_{HS}^{MSA}(\tilde{r}, \eta) + \frac{1}{T_0^{eff}} \left[\frac{e^{-z_0^{eff}(\tilde{r}-1)}}{\tilde{r}} - \frac{F(\tilde{r}, z_0^{eff}, \eta)}{\tilde{r}} \right] + \frac{1}{T_1^{eff}} \left[\frac{e^{-z_1^{eff}(\tilde{r}-1)}}{\tilde{r}} - \frac{F(\tilde{r}, z_1^{eff}, \eta)}{\tilde{r}} \right] \\ - \frac{1}{T_2^{eff}} \left[\frac{e^{-z_2^{eff}(\tilde{r}-1)}}{\tilde{r}} - \frac{F(\tilde{r}, z_2^{eff}, \eta)}{\tilde{r}} \right] \\ \tilde{r} > 1 \rightarrow \frac{1}{T_0^{eff}} \frac{e^{-z_0^{eff}(\tilde{r}-1)}}{\tilde{r}} - \frac{4}{T^*} \left[\left(\frac{1-x_s}{\tilde{r}R^* - x_s} \right)^{12} - \left(\frac{1-x_s}{\tilde{r}R^* - x_s} \right)^6 \right] \end{cases} \quad (B.47)$$

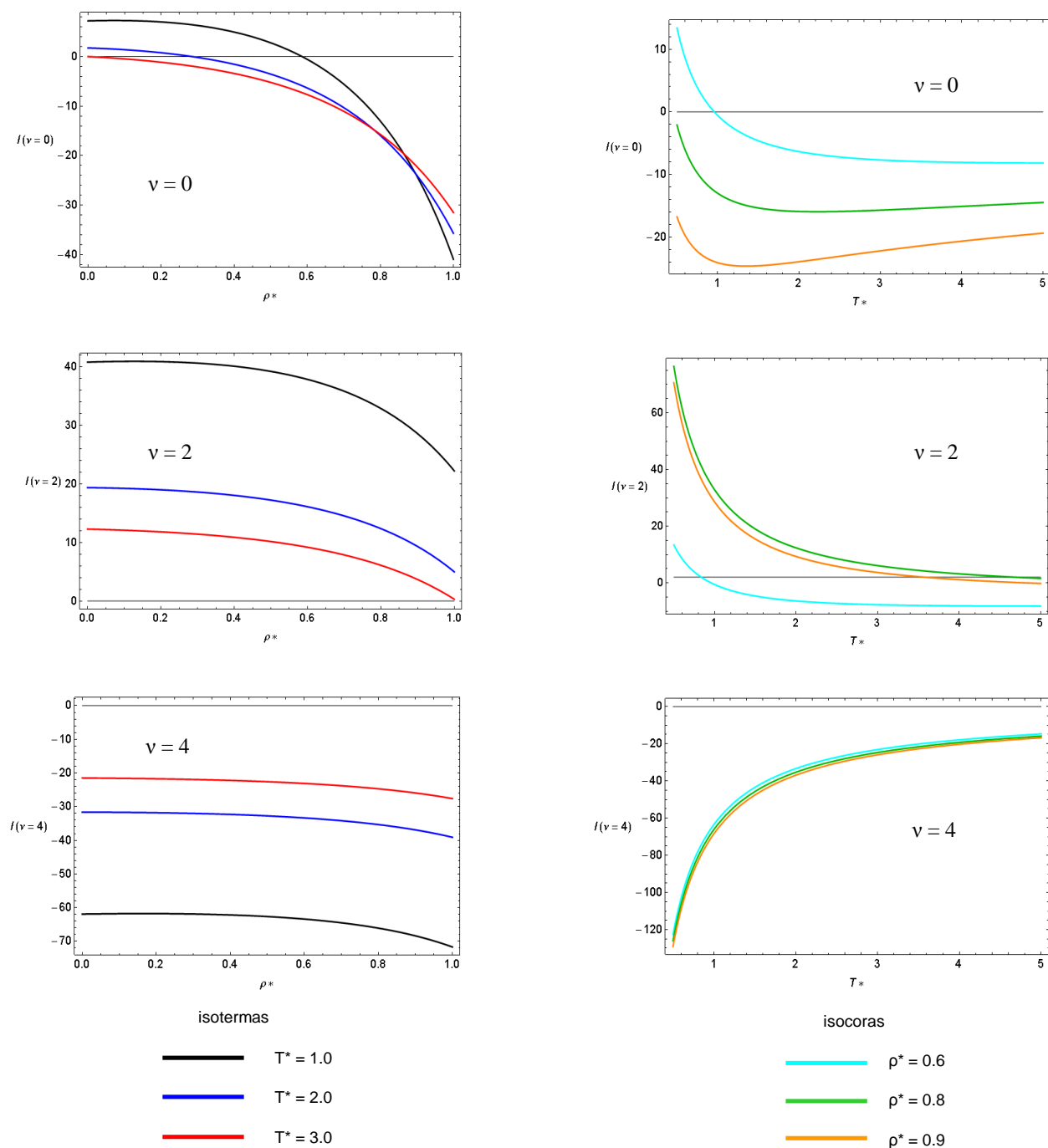


Figura B.3: Representación de los momentos de diferente orden para la función de correlación directa $c(r)$ del potencial de Lennard-Jones, ec. B.46, bajo diferentes condiciones de temperatura y densidad reducidas.

El cálculo de los momentos sobre la función de correlación directa, requiere algo más de esfuerzo algebraico, pero a partir del esquema presentado en el epígrafe B.2, el resultado final para el momento reducido de orden ν

$$I_{\nu}^* = \frac{I_{\nu}}{\sigma^{\nu+3}} = R^{*\nu+3} \int_0^{\infty} \tilde{r}^{\nu+2} c(\tilde{r}) d\tilde{r} \quad (\text{B.47})$$

es

$$I_{\nu}^* = \frac{I_{\nu}}{\sigma^{\nu+3}} = 4\pi R^{*\nu+3} \left[J_{\nu}^{HS} + J_{\nu}^0(z_0^{eff}, T_0^{eff}) + J_{\nu}^1(z_0^{eff}, T_0^{eff}) + J_{\nu}^0(z_1^{eff}, T_1^{eff}) + J_{\nu}^1(z_1^{eff}, T_1^{eff}) \right. \\ \left. - J_{\nu}^0(z_2^{eff}, T_2^{eff}) - J_{\nu}^1(z_2^{eff}, T_2^{eff}) + J_{\nu}^2(z_0^{eff}, T_0^{eff}) + J_{\nu}^{RPA}(T^*) \right] \quad (\text{B.49})$$

donde

$$\tilde{r} = \frac{r}{R} = \frac{r/\sigma}{R/\sigma} = \frac{x}{R^*} \quad \rightarrow \quad x = \frac{r}{\sigma} \quad (\text{B.50})$$

y donde los términos parciales toman el valor

$$J_{\nu}^{HS} = \int_0^1 \tilde{r}^{\nu+2} (\alpha_1 \tilde{r}^3 + \alpha_2 \tilde{r} + \alpha_3) d\tilde{r} = \frac{\alpha_1}{(\nu+6)} + \frac{\alpha_2}{(\nu+4)} + \frac{\alpha_3}{(\nu+3)} \quad (\text{B.51})$$

$$J_{\nu}^0(z_j^{eff}, T_j^{eff}) = \frac{1}{T_j^{eff}} \int_0^1 \tilde{r}^{\nu+1} e^{-z_j^{eff}(\tilde{r}-1)} d\tilde{r} = \frac{e^{z_j^{eff}}}{T_j^{eff}} (z_j^{eff})^{-(\nu+2)} [\Gamma(\nu+2) - \Gamma(\nu+2, z_j^{eff})] \quad (\text{B.52})$$

$$J_{\nu}^1(z_j^{eff}, T_j^{eff}) = -\frac{1}{T_j^{eff}} \left\{ \chi_1 e^{z_j^{eff}} (z_j^{eff})^{-(\nu+2)} [\Gamma(\nu+2) - \Gamma(\nu+2, z_j^{eff})] \right. \\ \left. + \chi_2 e^{-z_j^{eff}} (-z_j^{eff})^{-(\nu+2)} [\Gamma(\nu+2) - \Gamma(\nu+2, -z_j^{eff})] \right. \\ \left. + \frac{\chi_3}{(\nu+2)} + \frac{\chi_4}{(\nu+6)} + \frac{\chi_5}{(\nu+4)} + \frac{\chi_6}{(\nu+3)} \right\} \quad (\text{B.53})$$

$$J_{\nu}^2(z_j^{eff}, T_j^{eff}) = \frac{1}{T_j^{eff}} \int_1^{\infty} \tilde{r}^{\nu+2} \left[\frac{e^{-z_j^{eff}(\tilde{r}-1)}}{\tilde{r}} \right] d\tilde{r} = \frac{e^{z_j^{eff}}}{T_j^{eff}} \int_1^{\infty} \tilde{r}^{\nu+1} e^{-z_j^{eff} \tilde{r}} d\tilde{r} = \frac{e^{z_j^{eff}}}{T_j^{eff}} E_{-\nu-1}(z_j^{eff}) \quad (\text{B.54})$$

$$J_{\nu}^{RPA}(T^*) = -\frac{4}{T^*} \int_1^{\infty} \left[\left(\frac{1-x_s}{\tilde{r}R^* - x_s} \right)^{12} - \left(\frac{1-x_s}{\tilde{r}R^* - x_s} \right)^6 \right] \tilde{r}^{\nu+2} d\tilde{r} \quad (\text{B.55})$$

Los términos χ_k están definidos en las ecs. B.9 – B.16 y los α_j se identifican con las ecs. B.5 y B.31. Los símbolos $\Gamma(n)$ y $E_n(t)$ corresponden respectivamente a la *integral gamma de Euler*, ec. B.34, y a la *función integral exponencial*, ec. B.43. La integral de la ec. B.55 tampoco es estrictamente analítica, pero puede ser relacionada con ciertas funciones hipergeométricas.

Apéndice C: CÁLCULO ANALÍTICO DEL SEGUNDO COEFICIENTE DEL VIRIAL DE ALGUNOS POTENCIALES BIRRECÍPROCOS

C.1 Definición del segundo coeficiente del virial

El límite exacto de la función de distribución radial a densidades muy bajas es

$$\lim_{\rho^* \rightarrow 0} g(r) = e^{-u(r)/kT} \quad (C.1)$$

de forma tal que en estas condiciones la ecuación de presión toma la forma límite

$$\lim_{\rho^* \rightarrow 0} Z = 1 - \frac{2\pi}{3} \frac{\rho}{kT} \int_0^\infty u'(r) e^{-u(r)/kT} r^3 dr + \dots = 1 + B(T)\rho^* + \dots \quad (C.2)$$

siendo $B(T)$ el llamado segundo *coeficiente del virial*, al que también nos referiremos abreviadamente con la siglas *SCV*, que se define como

$$B(T) = -\frac{1}{2} \int_0^\infty \left[e^{-u(r)/kT} - 1 \right] d\vec{r} = -2\pi \int_0^\infty \left[e^{-u(r)/kT} - 1 \right] r^2 dr \quad (C.3)$$

y que alternativamente, para algunas aplicaciones, puede ser más convenientemente reexpresado mediante una sencilla integración por partes, de forma coincidente con la ec. C.2

$$B(T) = -\frac{2\pi}{3} \frac{1}{kT} \int_0^\infty u'(r) e^{-u(r)/kT} r^3 dr \quad (C.4)$$

Algunos potenciales teóricos simples, como el de *esferas duras*, *pozo triangular*, o el de *pozo cuadrado*, dan lugar a una integración inmediata y a las correspondientes expresiones analíticas. Otros potenciales más complejos, como los de Lennard-Jones, Mie y Kihara, también proporcionan

resultados analíticos exactos para el SCV, pero el proceso de integración requiere algo más de cálculo. Proporcionamos a continuación las guías básicas para el cálculo del SCV con potencial de Mie, un caso aun más general que el LJ , y el de Kihara, que muestra características diferenciadoras.

C.2 Cálculo del segundo coeficiente del virial para el potencial de Mie

El potencial de Mie, escrito en su forma más general, se define como

$$u(r) = f_{n,m} \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right] \quad f_{n,m} = \frac{n}{(n-m)} \left(\frac{n}{m} \right)^{\frac{m}{n-m}} \quad (\text{C.5})$$

que introducido en la C.4, y mediante el uso de las variables reducidas

$$T^* = \frac{1}{\beta \varepsilon} = \frac{kT}{\varepsilon} \quad x = \frac{r}{\sigma} \quad (\text{C.6})$$

proporciona

$$B(T^*) = -\frac{2\pi}{3} \frac{f_{n,m}}{T^*} \sigma^3 \int_0^\infty \left(-n x^{-n-1} + m x^{-m-1} \right) e^{-\frac{f_{n,m}}{T^*} (x^{-n} - x^{-m})} x^3 dx \quad (\text{C.7})$$

Observamos así la presencia de dos contribuciones naturales, una correspondiente a la parte repulsiva y otra correspondiente a la parte atractiva

$$B(T^*) = -\frac{2\pi}{3} \sigma^3 \left[I_{rep}(T^*) + I_{att}(T^*) \right] \quad (\text{C.8})$$

donde

$$I_{rep}(T^*) = -n \frac{f_{n,m}}{T^*} \int_0^\infty x^{-n+2} e^{-\frac{f_{n,m}}{T^*} (x^{-n} - x^{-m})} dx \quad (\text{C.9})$$

$$I_{att}(T^*) = m \frac{f_{n,m}}{T^*} \int_0^\infty x^{-m+2} e^{-\frac{f_{n,m}}{T^*} (x^{-n} - x^{-m})} dx \quad (\text{C.10})$$

Para poder abordar el cálculo analítico de estas integrales, se hace necesario desarrollar en serie de McLaurin el factor atractivo de la función de Boltzmann

$$e^{\frac{f_{n,m}}{T^*} x^{-m}} = e^{b x^{-m}} = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} (b x^{-m})^j = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} b^j x^{-mj} \quad b = \frac{f_{n,m}}{T^*} \quad (C.11)$$

la cual resulta ser rápidamente convergente, al menos para valores grandes de la temperatura. Sustituyendo esta serie en las ecs. C.9 y C.10, tenemos

$$I_{rep}(T^*) = -n b \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} b^j \int_0^{\infty} x^{-n+2-mj} e^{-b x^{-n}} dx \quad (C.12)$$

$$I_{att}(T^*) = m b \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} b^j \int_0^{\infty} x^{-m+2-mj} e^{-b x^{-n}} dx \quad (C.13)$$

La integración analítica de estas expresiones pasa por establecer un cambio de variable, según el cual

$$\xi = b x^{-n} \quad \rightarrow \quad x = b^{\frac{1}{n}} z^{-\frac{1}{n}} \quad \rightarrow \quad dx = -\frac{1}{n} b^{\frac{1}{n}} z^{-\frac{(n+1)}{n}} dz \quad \begin{cases} x=0 \rightarrow \xi = \infty \\ x=\infty \rightarrow \xi = 0 \end{cases} \quad (C.14)$$

de forma que tengamos

$$\begin{aligned} I_{rep}(T^*) &= -n b \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} b^j \int_{\infty}^0 \left(b^{\frac{1}{n}} \xi^{-\frac{1}{n}} \right)^{-n+2-mj} e^{-\xi} \left(-\frac{1}{n} \right) b^{\frac{1}{n}} \xi^{-\frac{(n+1)}{n}} d\xi \\ &= -n \left(\frac{1}{n} \right) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} b^j b^{\frac{(-n+2-mj)}{n}} b^{\frac{1}{n}} \int_0^{\infty} \xi^{\frac{(n-2+mj)}{n}} \xi^{-\frac{(n+1)}{n}} e^{-\xi} d\xi \\ &= - \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} b^{\frac{(nj+3-mj)}{n}} \int_0^{\infty} \xi^{\frac{(mj-3)}{n}} e^{-\xi} d\xi \end{aligned} \quad (C.15)$$

y de forma semejante para $I_{att}(T)$

$$I_{att}(T^*) = \left(\frac{m}{n} \right) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} b^{\frac{(n+nj+3-mj)}{n}} \int_0^{\infty} \xi^{\frac{(mj+m-n-3)}{n}} e^{-\xi} d\xi \quad (C.16)$$

A partir de aquí, el uso de la función *gamma de Euler*, definida en la ec. B.34., nos permitirá obtener de forma semi-analítica, cada uno de estos términos

$$I_{rep}(T^*) = -\sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} b^{\frac{(nj+3-mj)}{n}} \Gamma\left[\frac{(mj-3)}{n} + 1\right] = -\sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} b^{\frac{(nj+3-mj)}{n}} \Gamma\left(\frac{mj+n-3}{n}\right) \quad (C.17)$$

$$I_{att}(T^*) = \left(\frac{m}{n}\right) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} b^{\frac{(n+nj+3-mj)}{n}} \Gamma\left(\frac{mj+m-3}{n}\right) \quad (C.18)$$

Finalmente, el segundo coeficiente del virial puede ser calculado como

$$B(T^*) = -\frac{2\pi}{3} \sigma^3 \left[-\sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} b^{\frac{(nj+3-mj)}{n}} \Gamma\left(\frac{mj+n-3}{n}\right) + \left(\frac{m}{n}\right) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} b^{\frac{(n-m+3+nj-mj)}{n}} \Gamma\left(\frac{mj+m-3}{n}\right) \right] \quad (C.19)$$

pero aun podemos simplificar esta expresión, y expresarla de forma más compacta si reordenamos ligeramente el término $I_{att}(T)$, definiendo un nuevo índice en el sumatorio

$$j = i - 1 \quad \rightarrow \quad j = 0 \quad \rightarrow \quad i = 1 \quad (C.20)$$

tal que

$$\begin{aligned} I_{att}(T^*) &= \left(\frac{m}{n}\right) \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{(i-1)!} b^{\frac{(n+n(i-1)+3-m(i-1))}{n}} \Gamma\left(\frac{m(i-1)+m-3}{n}\right) \\ &= \left(\frac{m}{n}\right) \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{(i-1)!} b^{\frac{(ni-mi+3)}{n}} \Gamma\left(\frac{mi-3}{n}\right) \\ &= \left(\frac{m}{n}\right) \sum_{i=1}^{\infty} \frac{i}{i!} b^{\frac{(ni-mi+3)}{n}} \Gamma\left(\frac{mi-3}{n}\right) \\ &= \left(\frac{m}{n}\right) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{j}{j!} b^{\frac{(nj-mj+3)}{n}} \Gamma\left(\frac{mj-3}{n}\right) \end{aligned} \quad (C.21)$$

que nos permite poner

$$B(T^*) = -\frac{2\pi}{3} \sigma^3 \left[-\sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} b^{\frac{(nj+3-mj)}{n}} \Gamma\left(\frac{mj-3}{n} + 1\right) + \left(\frac{m}{n}\right) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{j}{j!} b^{\frac{(nj-mj+3)}{n}} \Gamma\left(\frac{mj-3}{n}\right) \right] \quad (C.22)$$

y puesto que entre los argumentos de las dos funciones gamma de la ec. C.22, existe un desfase unitario, podemos hacer uso de la conocida relación de recurrencia

$$\Gamma(\alpha + 1) = \alpha \Gamma(\alpha) \quad (\text{C.23})$$

para concluir que

$$B(T^*) = -\frac{2\pi}{3} \sigma^3 \left[-\sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} b^{\frac{(n-j-m-j+3)}{n}} \left(\frac{mj-3}{n} \right) \Gamma\left(\frac{mj-3}{n} \right) + \left(\frac{m}{n} \right) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{j}{j!} b^{\frac{(n-j-m-j+3)}{n}} \Gamma\left(\frac{mj-3}{n} \right) \right] \quad (\text{C.24})$$

$$B(T^*) = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} \left[\left(\frac{mj-3}{n} \right) - j \left(\frac{m}{n} \right) \right] b^{\frac{(n-j-m-j+3)}{n}} \Gamma\left(\frac{mj-3}{n} \right) \quad (\text{C.25})$$

$$B(T^*) = -\frac{2\pi}{3} \sigma^3 \left(\frac{3}{n} \right) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} b^{\frac{(n-j-m-j+3)}{n}} \Gamma\left(\frac{mj-3}{n} \right) \quad (\text{C.26})$$

y finalmente, deshaciendo el cambio de variable efectuado en la C.11, para b

$$B_{Mie}^*(T^*) = \frac{B(T^*)}{\sigma^3} = -\frac{2\pi}{3} \left(\frac{3}{n} \right) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} \left(\frac{f_{n,m}}{T^*} \right)^{\frac{(n-j-m-j+3)}{n}} \Gamma\left(\frac{mj-3}{n} \right) \quad (\text{C.27})$$

El potencial de Lennard-Jones es simplemente un caso particular del potencial de Mie, en el que $n = 12$ y $m = 6$. Realizando esta sustitución, podemos obtener la expresión del SCV para este último potencial

$$B_{LJ}^*(T^*) = \frac{B(T^*)}{\sigma^3} = -\frac{2\pi}{3} \left(\frac{1}{4} \right) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} \left(\frac{4}{T^*} \right)^{\left(\frac{j+1}{2} + \frac{1}{4} \right)} \Gamma\left(\frac{j}{2} - \frac{1}{4} \right) \quad (\text{C.28})$$

C.3 Cálculo del segundo coeficiente del virial para el potencial de Kihara esférico

Comencemos por definir un potencial de Kihara generalizado, en el que los exponentes repulsivos y atractivos, sean arbitrarios

$$u(r) = \begin{cases} r < r_s & \rightarrow \\ r \geq r_s & \rightarrow \end{cases} \quad \begin{matrix} \infty \\ 4f_{n,m} \left[\left(\frac{\sigma - r_s}{r - r_s} \right)^n - \left(\frac{\sigma - r_s}{r - r_s} \right)^m \right] \end{matrix} \quad f_{n,m} = \frac{n}{(n-m)} \left(\frac{n}{m} \right)^{\frac{m}{n-m}} \quad (\text{C.29})$$

y puesto que el potencial de Kihara incluso una contribución de esfera dura de corta distancia, la definición inicial para el SCV, ec. C.4, debe ser dividida en dos partes

$$B(T) = -\frac{2\pi}{3} \frac{1}{kT} \int_0^{r_s} u'(r) e^{-u(r)/kT} r^3 dr - \frac{2\pi}{3} \frac{1}{kT} \int_{r_s}^{\infty} u'(r) e^{-u(r)/kT} r^3 dr \quad (\text{C.30})$$

y consecuentemente el segundo coeficiente del virial

$$B(T) = B_{HS} + B_{SS}(T) \quad (\text{C.31})$$

La primera de estas integrales es bastante inmediata, a partir de las especiales características del potencial de *esferas duras* y de su derivada

$$e_{HS}(r, r_s) = e^{-u_{HS}(r, r_s)/kT} = H(r - r_s) \quad \rightarrow \quad u'_{HS}(r, r_s) = (-kT) \delta(r - r_s) e_{HS}(r, r_s) \quad (\text{C.32})$$

de forma que tengamos

$$B_{HS} = -\frac{2\pi}{3} \frac{1}{kT} (-kT) \int_0^{r_s} \delta(r - r_s) e_{HS}(r, r_s) r^3 dr = \frac{2\pi}{3} r_s^3 \quad (\text{C.33})$$

La segunda contribución es típica de cualquier potencial birrecíproco de *esfera blanda*, y puede ser planteada de forma semejante a la descrita en el epígrafe anterior

$$B_{SS}(T^*) = -\frac{2\pi}{3} \frac{f_{n,m}}{T^*} \frac{1}{(\sigma - r_s)} \int_{r_s}^{\infty} \left[-n \left(\frac{\sigma - r_s}{r - r_s} \right)^{n+1} + m \left(\frac{\sigma - r_s}{r - r_s} \right)^{n+1} \right] e^{-\frac{f_{n,m}}{T^*} \left[\left(\frac{\sigma - r_s}{r - r_s} \right)^n - \left(\frac{\sigma - r_s}{r - r_s} \right)^m \right]} r^3 dr \quad (\text{C.34})$$

y tras aplicar los cambios de variable

$$z_s = \frac{r_s}{\sigma - r_s} = \frac{r_s/\sigma}{1 - r_s/\sigma} = \frac{x_s}{1 - x_s} \quad \rightarrow \quad x_s = \frac{z_s}{1 + z_s} \quad (\text{C.35})$$

$$z = \frac{r}{\sigma - r_s} \rightarrow r = (\sigma - r_s)z \rightarrow \begin{cases} dr = (\sigma - r_s)dz \\ r_s = (\sigma - r_s)z_s \end{cases} \quad (C.36)$$

que transforman la integral en

$$B_{ss}(T^*) = -\frac{2\pi}{3} \frac{f_{n,m}}{T^*} \int_{z_s}^{\infty} \left[-n (z - z_s)^{-n-1} + m (z - z_s)^{-m-1} \right] e^{-\frac{f_{n,m}}{T^*} [(z - z_s)^{-n} - (z - z_s)^{-m}]} (\sigma - r_s)^3 z^3 dz \quad (C.37)$$

Aun así, el desplazamiento del intervalo de integración desde 0 a r_s , fuerza a comenzar con un nuevo cambio de variable en el que

$$t = z - z_s \rightarrow z = t + z_s \rightarrow dz = dt \rightarrow \begin{cases} z = z_s \rightarrow t = 0 \\ z = \infty \rightarrow t = \infty \end{cases} \quad (C.38)$$

La integral del segundo coeficiente del virial, con este nuevo cambio de variable, se transforma en

$$B_{ss}(T^*) = -\frac{2\pi}{3} (\sigma - r_s)^3 \frac{f_{n,m}}{T^*} \int_0^{\infty} \left(-n t^{-n-1} + m t^{-m-1} \right) e^{-\frac{f_{n,m}}{T^*} (t^{-n} - t^{-m})} (t + z_s)^3 dt \quad (C.39)$$

y tras desarrollar el binomio

$$(t + z_s)^3 = t^3 + 3z_s t^2 + 3z_s^2 t + z_s^3 \quad (C.40)$$

procederemos a separar una contribución repulsiva y otra atractiva

$$I_{rep}(T^*) = -n \frac{f_{n,m}}{T^*} \int_0^{\infty} \left(t^3 + 3z_s t^2 + 3z_s^2 t + z_s^3 \right) t^{-n-1} e^{-\frac{f_{n,m}}{T^*} (t^{-n} - t^{-m})} dt \quad (C.41)$$

$$I_{att}(T^*) = m \frac{f_{n,m}}{T^*} \int_0^{\infty} \left(t^3 + 3z_s t^2 + 3z_s^2 t + z_s^3 \right) t^{-m-1} e^{-\frac{f_{n,m}}{T^*} (t^{-n} - t^{-m})} dt \quad (C.42)$$

donde cada una de ellas se puede repartir en otros cuatro términos parciales

$$I_{rep}(T^*) = \sum_{k=0}^3 I_{rep}^{(k)}(T^*) \quad I_{att}(T^*) = \sum_{k=0}^3 I_{att}^{(k)}(T^*) \quad (C.43)$$

cuya forma general será

$$I_{rep}^{(k)}(T^*) = -n \frac{f_{n,m}}{T^*} D_k \int_0^\infty t^{-n+2-k} e^{-\frac{f_{n,m}}{T^*}(t^{-n}-t^{-m})} dt \quad (C.44)$$

$$I_{att}^{(k)}(T^*) = m \frac{f_{n,m}}{T^*} D_k \int_0^\infty t^{-m+2-k} e^{-\frac{f_{n,m}}{T^*}(t^{-n}-t^{-m})} dt \quad (C.45)$$

siendo D_k , un coeficiente característico de cada término, relacionado con la potencia k-ésima de la distancia z_s . Estas integrales ya pueden ser abordadas mediante el desarrollo en serie de la exponencial de Boltzmann atractiva, igual que ya se especifico en las ecs. C.12 y C.13 del epígrafe anterior. Sin entrar en más detalles de cálculo, los resultados son

$$I_{rep}^{(k)}(T^*) = -n b D_k \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} b^j \int_0^\infty t^{-n+2-k-mj} e^{-bt^{-n}} dt \quad (C.46)$$

$$I_{att}^{(k)}(T^*) = m b D_k \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} b^j \int_0^\infty t^{-m+2-k-mj} e^{-bx^{-n}} dx \quad (C.47)$$

y tras realizar un último cambio de variable, en el que

$$\xi = b t^{-n} \quad \rightarrow \quad t = b^{\frac{1}{n}} \xi^{-\frac{1}{n}} \quad \rightarrow \quad dt = -\frac{1}{n} b^{\frac{1}{n}} \xi^{-\frac{(n+1)}{n}} d\xi \quad \begin{cases} t=0 & \rightarrow & \xi = \infty \\ t=\infty & \rightarrow & \xi = 0 \end{cases} \quad (C.48)$$

tendremos

$$I_{rep}^{(k)}(T^*) = -D_k \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} b^{\frac{(nj+3-k-mj)}{n}} \int_0^\infty \xi^{\frac{(mj-3+k)}{n}} e^{-\xi} d\xi \quad (C.49)$$

$$I_{att}^{(k)}(T^*) = \left(\frac{m}{n}\right) D_k \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} b^{\frac{(nj+n+3-k-mj)}{n}} \int_0^\infty \xi^{\frac{(mj-3+k+m-n)}{n}} e^{-\xi} d\xi \quad (C.50)$$

que como ya hemos visto, toma la forma final

$$I_{rep}^{(k)}(T^*) = -D_k \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} b^{\frac{(nj+3-k-mj)}{n}} \Gamma\left(\frac{mj-3+k}{n} + 1\right) \quad (C.51)$$

$$I_{att}^{(k)}(T^*) = D_k \left(\frac{m}{n} \right) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} b^{\frac{(n j + n + 3 - k - m - m j)}{n}} \Gamma \left(\frac{m j + m - 3 + k}{n} \right) \quad (C.52)$$

y en definitiva para la contribución de *esfera blanda* al SCV, combinando las ecs. C.39, C.51 y C.52

$$B_{ss}(T^*) = -\frac{2\pi}{3} (\sigma - r_s)^3 \sum_{k=0}^3 D_k \left(\frac{3-k}{n} \right) \left[\sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} b^{\frac{(n j - m j + 3 - k)}{n}} \Gamma \left(\frac{m j - 3 + k}{n} \right) \right] \quad (C.53)$$

Finalmente, reuniendo las contribuciones de las ecs. C.33 y C.53, tendremos para el segundo coeficiente del virial

$$B(T^*) = \frac{2\pi}{3} r_s^3 - \frac{2\pi}{3} (\sigma - r_s)^3 \sum_{k=0}^3 D_k \left(\frac{3-k}{n} \right) \left[\sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} \left(\frac{f_{n,m}}{T^*} \right)^{\frac{(n j - m j + 3 - k)}{n}} \Gamma \left(\frac{m j - 3 + k}{n} \right) \right] \quad (C.54)$$

y tras dividir por el factor σ^3

$$B^*(T^*) = \frac{B(T^*)}{\sigma^3} = \frac{2\pi}{3} x_s^3 - \frac{2\pi}{3} (1 - x_s)^3 \sum_{k=0}^3 D_k F_k(T^*) \quad (C.55)$$

donde en todas estas expresiones, los coeficientes D_k están definidos de la siguiente forma

$$D_k = \{D_0 = 1, \quad D_1 = 3z_s, \quad D_2 = 3z_s^2, \quad D_3 = z_s^3\} \quad (C.56)$$

y la función F_k

$$F_k(T^*) = \left(\frac{3-k}{n} \right) \left[\sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} \left(\frac{f_{n,m}}{T^*} \right)^{\frac{(n j - m j + 3 - k)}{n}} \Gamma \left(\frac{m j - 3 + k}{n} \right) \right] \quad (C.57)$$

Por último, si estamos interesados en el potencial de Kihara con los exponentes habituales $n = 6$ y $m = 6$, la expresión resultante será

$$B_{Kih}^*(T^*) = \frac{2\pi}{3} x_s^3 - \frac{2\pi}{3} (1 - x_s)^3 \sum_{k=0}^3 D_k \left(\frac{3-k}{12} \right) \left[\sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} \left(\frac{4}{T^*} \right)^{\frac{(6 j + 3 - k)}{12}} \Gamma \left(\frac{6 j - 3 + k}{12} \right) \right] \quad (C.58)$$

Apéndice D: FORMULACIÓN ANALÍTICA DE DIVERSAS ECUACIONES DE ESTADO PARA FLUIDOS REALES SIMPLES

D.1 Ecuación de estado perturbativa para Lennard-Jones: correlación de Cotterman

Se trata de una correlación analítica simple de los términos perturbativos de Barker y Henderson para el potencial de Lennard-Jones que posteriormente han sido optimizados para reproducir mejor los datos de simulación [Cotterman *et al.*, 1986].

D.1.1 Parámetros ajustables

ε/k (intensidad de la interacción)

σ (diámetro molecular)

D.1.2 Expresión analítica de los términos de la ecuación de estado

Variables reducidas y términos generales

$$T^* = \frac{T}{(\varepsilon/k)} \quad \rho^* = \rho \sigma^3 \quad d^* = \frac{1 + a_1 T^*}{1 + a_2 T^* + a_3 T^{*2}} \quad (D.1)$$

$$\tilde{\rho} = \frac{1}{\sqrt{2}} \rho^* d^{*3} \quad \eta = \frac{\pi}{6} \sqrt{2} \tilde{\rho} \quad (D.2)$$

Términos de la ecuación de estado

$$Z_{LJ} = Z_{HS} + Z_1^{iso} + Z_2^{iso} \quad (D.3)$$

$$Z_{HS} = 1 + \frac{(4\eta - 2\eta^2)}{(1-\eta)^3} \quad Z_1^{iso} = \frac{1}{T^*} \sum_{j=1}^4 j b_{1j} \tilde{\rho}^j \quad Z_2^{iso} = \frac{1}{T^{*2}} \sum_{j=1}^4 j b_{2j} \tilde{\rho}^j \quad (D.4)$$

D.1.3 Coeficientes de correlación

Coeficientes		
$a_1 = 0.2977$	$b_{11} = -8.5959$	$b_{21} = -1.9075$
$a_2 = 0.33163$	$b_{12} = -4.5424$	$b_{22} = 9.9724$
$a_3 = 0.0010477$	$b_{13} = -2.1268$	$b_{23} = -22.216$
	$b_{14} = 10.285$	$b_{24} = 15.904$

D.2 Ecuación de estado **BACK**

La llamada ecuación de Boublik, Alder, Chen y Kreglewski, más abreviadamente conocida por las siglas **BACK** es una sencilla ecuación de estado articulada en torno a un término repulsivo de cuerpos convexos y un término atractivo empírico, aunque su origen está en un desarrollo perturbativo para pozo cuadrado [Chen y Kreglewski, 1978].

D.2.1 Parámetros ajustables

u^0 (intensidad de la interacción)

v^0 (volumen molecular)

α (parámetro de no-esfericidad de Boublik)

D.2.2 Expresión analítica de los términos de la ecuación de estado

Variables reducidas y términos generales

$$\tilde{v} = \frac{v}{v^0} = \frac{1}{v^0 \rho} \quad \eta = \frac{\pi}{6} \sqrt{2} \left(\frac{1}{\tilde{v}} \right) \quad \tilde{T} = \frac{T}{(u/k)} \quad (D.5)$$

$$v^0 = v^{00} \left(1 - 0.12 e^{-\frac{3u}{kT}} \right)^3 \quad u = u^0 \left(1 + \frac{\theta}{kT} \right) \quad (D.6)$$

$$\frac{\theta}{k} = (0.505 \omega + 0.702 \omega^2) T_c \quad (D.7)$$

Términos de la ecuación de estado

$$Z = Z_{rep}^{HCB} + Z_{att}^{SW} \quad (D.8)$$

$$Z_{rep}^{HCB} = \frac{1 + (3\alpha - 2)\eta + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)\eta^2 - \alpha^2 \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (D.9)$$

$$Z_{att}^{SW} = \sum_{n=1}^4 \sum_{m=1}^{m_n} m D_{nm} \tilde{T}^{(-n)} \tilde{v}^{(-m)} \quad (D.10)$$

D.2.3 Coeficientes de correlación

$D_{11} = -8.8043$ $D_{12} = 4.1646270$ $D_{13} = -48.203555$ $D_{14} = 140.43620$ $D_{15} = -195.23339$ $D_{16} = 113.51500$	$D_{21} = 2.9396$ $D_{22} = -6.0865383$ $D_{23} = 40.137956$ $D_{24} = -76.230797$ $D_{25} = -133.70055$ $D_{26} = 860.25349$ $D_{27} = -1535.3224$ $D_{28} = 1221.4261$ $D_{29} = -409.10539$	$D_{31} = -2.8225$ $D_{32} = 4.7600148$ $D_{33} = 11.257177$ $D_{34} = -66.382743$ $D_{35} = 69.248785$	$D_{41} = 0.3400$ $D_{42} = -3.1875014$ $D_{43} = 12.231796$ $D_{44} = -12.110681$
--	--	---	---

D.2.4 Información característica de la molécula

Factor acéntrico:	ω
Temperatura crítica:	T_c

D.3 Ecuación de estado para Cadena Blanda Perturbada

Esta ecuación de estado, la llamada *PSCT*, sucesora del modelo de cadena dura perturbada, es esencialmente una ecuación de Lennard-Jones, corregida con un parámetro ajustable que determina el número de grados de libertad efectivos. Pese a que inicialmente fue formulada a partir de una correlación para los términos *LJ*, propia de los autores [Morris, Donohue y Vimalchand, 1987], nosotros hemos optado por trabajar con la correlación de [Cotterman et al., 1986], que ha demostrado ser algo más eficaz.

D.3.1 Parámetros ajustables

ε/k (intensidad de la interacción)

v^* (volumen molecular)

c (grados de libertad efectivos)

D.3.2 Expresión analítica de los términos de la ecuación de estado

Variables reducidas y términos generales

$$\tilde{T} = c \frac{T}{(\varepsilon/k)} \quad d^* = \frac{1 + a_1 \tilde{T}}{1 + a_2 \tilde{T} + a_3 \tilde{T}^2} \quad (\text{D.11})$$

$$\tilde{\rho} = v^* d^{*3} \rho \quad \eta = \frac{\pi}{6} \sqrt{2} \tilde{\rho} \quad (\text{D.12})$$

Términos de la ecuación de estado

$$Z = 1 + c \left(Z_{rep} + Z_{disp} \right) \quad (D.13)$$

$$Z_{rep} = \frac{(4\eta - 2\eta^2)}{(1 - \eta)^3} \quad (D.14)$$

$$Z_{disp} = Z_1^{LJ} + Z_2^{LJ} \quad Z_1^{LJ} = \frac{1}{T^*} \sum_{j=1}^4 j b_{1j} \tilde{\rho}^j \quad Z_2^{LJ} = \frac{1}{T^{*2}} \sum_{j=1}^4 j b_{2j} \tilde{\rho}^j \quad (D.15)$$

D.3.3 Coeficientes de correlación

$C_{11} = -8.595$	$C_{21} = -1.9075$	$a_1 = 0.2977$
$C_{12} = -4.5424$	$C_{22} = 9.9724$	$a_2 = 0.33163$
$C_{13} = -2.1268$	$C_{23} = -22.216$	$a_3 = 0.0010477$
$C_{14} = 10.285$	$C_{24} = 15.904$	

D.4 Ecuación de estado de Gubbins y Twu para el potencial de Mie (*GT-1*)

Esta es la versión simple de la ecuación de estado [Gubbins y Twu, 1978a y b] tras eliminar todas las correcciones electrostáticas (inducción y multipolos), quedando reducida a una ecuación para el potencial de Mie con valor arbitrario del exponente repulsivo. Obsérvese que para los términos de Lennard-Jones, se ha utilizado la correlación de Cotterman et al. descrita en el epígrafe D.1

D.4.1 Parámetros ajustables

ε/k (intensidad de la interacción)

σ (diámetro molecular)

n (exponente repulsivo)

D.4.2 Expresión analítica de los términos de la ecuación de estado

Variables reducidas y términos generales

$$T^* = \frac{T}{(\varepsilon/k)} \quad \rho^* = \rho \sigma^3 \quad d^* = \frac{1 + a_1 T^*}{1 + a_2 T^* + a_3 T^{*2}} \quad (D.16)$$

$$\tilde{\rho} = \frac{1}{\sqrt{2}} \rho^* d^{*3} \quad \eta = \frac{\pi}{6} \sqrt{2} \tilde{\rho} \quad (D.17)$$

Términos isotrópicos

$$Z = Z^{iso} = Z_{LJ} + Z_{n-6} \quad (D.18)$$

$$Z_{LJ} = Z_{HS} + Z_1^{iso} + Z_2^{iso} \quad (D.19)$$

$$Z_{HS} = 1 + \frac{(4\eta - 2\eta^2)}{(1 - \eta)^3} \quad Z_1^{iso} = \frac{1}{T^*} \sum_{j=1}^4 j b_{1j} \tilde{\rho}^j \quad Z_2^{iso} = \frac{1}{T^{*2}} \sum_{j=1}^4 j b_{2j} \tilde{\rho}^j \quad (D.20)$$

$$Z_{n-6} = \frac{192\pi}{T^*} \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{12} \right) \left\{ \rho^* [(J_{12} - J_6) \text{Ln}(2) + 6I_{12}] + \rho^{*2} [(DJ_{12} - DJ_6) \text{Ln}(2) + 6DI_{12}] \right\} \quad (D.21)$$

$$J_\nu = \exp \left[C_{1J}^{(\nu)} \rho^{*2} \text{Ln} T^* + C_{2J}^{(\nu)} \rho^{*2} + C_{3J}^{(\nu)} \rho^* \text{Ln} T^* + C_{4J}^{(\nu)} \rho^* + C_{5J}^{(\nu)} \text{Ln} T^* + C_{6J}^{(\nu)} \right] \quad (D.22)$$

$$I_\nu = \exp \left[C_{1I}^{(\nu)} \rho^{*2} T^* + C_{2I}^{(\nu)} \rho^{*2} + C_{3I}^{(\nu)} \rho^* T^* + C_{4I}^{(\nu)} \rho^* + C_{5I}^{(\nu)} T^* + C_{6I}^{(\nu)} \right] \quad (D.23)$$

$$DJ_\nu = \rho^* J_\nu \left[2C_{1J}^{(\nu)} \rho^* \text{Ln} T^* + 2C_{2J}^{(\nu)} \rho^* + C_{3J}^{(\nu)} \text{Ln} T^* + C_{4J}^{(\nu)} \right] \quad (D.24)$$

$$DI_\nu = \rho^* I_\nu \left[2C_{1I}^{(\nu)} \rho^* T^* + 2C_{2I}^{(\nu)} \rho^* + C_{3I}^{(\nu)} T^* + C_{4I}^{(\nu)} \right] \quad (D.25)$$

D.4.3 Coeficientes de correlación

Coeficientes					
$a_1 = 0.2977$ $a_2 = 0.33163$ $a_3 = 0.0010477$	$b_{11} = -8.5959$ $b_{12} = -4.5424$ $b_{13} = -2.1268$ $b_{14} = 10.285$	$b_{21} = -1.9075$ $b_{22} = 9.9724$ $b_{23} = -22.216$ $b_{24} = 15.904$	$C_{1J}^{(6)} = -0.488498$ $C_{2J}^{(6)} = 0.863195$ $C_{3J}^{(6)} = 0.761344$ $C_{4J}^{(6)} = -0.750086$ $C_{5J}^{(6)} = -0.218562$ $C_{6J}^{(6)} = -0.538463$	$C_{1J}^{(12)} = -0.769504$ $C_{2J}^{(12)} = 1.418223$ $C_{3J}^{(12)} = 1.092052$ $C_{4J}^{(12)} = -0.905347$ $C_{5J}^{(12)} = -0.063730$ $C_{6J}^{(12)} = -1.442398$	$C_{1I}^{(12)} = -0.637684$ $C_{2I}^{(12)} = 0.708107$ $C_{3I}^{(12)} = 0.222086$ $C_{4I}^{(12)} = -0.481116$ $C_{5I}^{(12)} = -0.332141$ $C_{6I}^{(12)} = -3.492213$

D.5 Ecuación de estado de Gubbins y Twu (GT-2)

La versión completa de la ecuación de estado de Gubbins y Twu, incluye además de todos los términos descritos para la eos GGT-1, que constituyen su parte básica, un conjunto de correcciones multipolares y de inducción. Para estas últimas se ha considerado solamente las referidas a momentos cuadrupolares, asumiendo que las de momentos de más alto orden, pueden ser despreciables. Para las correcciones multipolares, se han considerado solamente términos cuadrupolares (Q), aplicables a moléculas lineales y planas y octopolares (\mathcal{O}), aplicables a moléculas tetraédricas. Para las moléculas octaédricas, en rigor tendríamos que considerar correcciones de carácter hexadecapolar (Φ), pero también han sido obviadas. Tanto la formulación de la ecuación de estado como las correlaciones que presentamos, siguen el esquema de [Mohan, Rao y Babu, 1986]

D.5.1 Parámetros ajustables

ε/k (intensidad de la interacción)

σ (diámetro molecular)

n (exponente repulsivo)

D.5.2 Expresión analítica de los términos de la ecuación de estado

Variables reducidas y términos generales

$$T^* = \frac{T}{(\varepsilon/k)} \quad \rho^* = \rho \sigma^3 \quad d^* = \frac{1 + a_1 T^*}{1 + a_2 T^* + a_3 T^{*2}} \quad (D.26)$$

$$\tilde{\rho} = \frac{1}{\sqrt{2}} \rho^* d^{*3} \quad \eta = \frac{\pi}{6} \sqrt{2} \tilde{\rho} \quad (D.27)$$

$$\alpha^* = \frac{\alpha}{\sigma^3} \quad Q^* = \frac{Q}{\sqrt{\varepsilon} \sigma^5} \quad \Omega^* = \frac{\Omega}{\sqrt{\varepsilon} \sigma^7} \quad (D.28)$$

Términos isotrópicos

$$Z = Z^{iso} + Z^{anis} = Z_{LJ} + Z_{n-6} + Z_{ind} + Z_{multipol} \quad (D.29)$$

$$Z_{LJ} = Z_{HS} + Z_1^{iso} + Z_2^{iso} \quad (D.30)$$

$$Z_{HS} = 1 + \frac{(4\eta - 2\eta^2)}{(1-\eta)^3} \quad Z_1^{iso} = \frac{1}{T^*} \sum_{j=1}^4 j b_{1j} \tilde{\rho}^j \quad Z_2^{iso} = \frac{1}{T^{*2}} \sum_{j=1}^4 j b_{2j} \tilde{\rho}^j \quad (D.31)$$

$$Z_{n-6} = \frac{192\pi}{T^*} \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{12} \right) \left\{ \rho^* [(J_{12} - J_6) \ln(2) + 6I_{12}] + \rho^{*2} [(DJ_{12} - DJ_6) \ln(2) + 6DI_{12}] \right\} \quad (D.32)$$

$$J_\nu = \exp \left[C_{1J}^{(\nu)} \rho^{*2} \ln T^* + C_{2J}^{(\nu)} \rho^{*2} + C_{3J}^{(\nu)} \rho^* \ln T^* + C_{4J}^{(\nu)} \rho^* + C_{5J}^{(\nu)} \ln T^* + C_{6J}^{(\nu)} \right] \quad (D.33)$$

$$I_\nu = \exp \left[C_{1I}^{(\nu)} \rho^{*2} T^* + C_{2I}^{(\nu)} \rho^{*2} + C_{3I}^{(\nu)} \rho^* T^* + C_{4I}^{(\nu)} \rho^* + C_{5I}^{(\nu)} T^* + C_{6I}^{(\nu)} \right] \quad (D.34)$$

$$DJ_\nu = \rho^* J_\nu \left[2C_{1J}^{(\nu)} \rho^* \ln T^* + 2C_{2J}^{(\nu)} \rho^* + C_{3J}^{(\nu)} \ln T^* + C_{4J}^{(\nu)} \right] \quad (D.35)$$

$$DI_\nu = \rho^* I_\nu \left[2C_{1I}^{(\nu)} \rho^* T^* + 2C_{2I}^{(\nu)} \rho^* + C_{3I}^{(\nu)} T^* + C_{4I}^{(\nu)} \right] \quad (D.36)$$

Términos de inducción

$$Z_{ind} = -\frac{6\pi}{T^*} \alpha^* Q^{*2} (\rho^* J_8 + \rho^{*2} DJ_8) \quad (D.37)$$

Términos cuadrupolares

$$Z_{multipol} = Z^{QQ} = \rho^* \left[\frac{2A_{2,multip.}^*}{(A_{2,multip.}^* - A_{3,multip.}^*)} DA_{2,multip.}^* - \frac{A_{2,multip.}^{*2}}{(A_{2,multip.}^* - A_{3,multip.}^*)^2} (DA_{2,multip.}^* - DA_{3,multip.}^*) \right] \quad (D.38)$$

$$A_{2,multip.}^* = -\frac{14\pi}{5} \frac{Q^{*4}}{T^{*2}} \rho^* J_{10} \quad (D.39)$$

$$A_{3,multip.}^* = \frac{144\pi}{245} \frac{Q^{*6}}{T^{*3}} \rho^* J_{15} + \frac{32\pi^3}{2025} (2002\pi)^{1/2} \frac{Q^{*6}}{T^{*3}} \rho^{*2} K_Q \quad (D.40)$$

$$DA_{2,multip.}^* = -\frac{14\pi}{5} \frac{Q^{*4}}{T^{*2}} (J_{10} + \rho^* DJ_{10}) \quad (D.41)$$

$$DA_{3,multip.}^* = \frac{144\pi}{245} \frac{Q^{*6}}{T^{*3}} (J_{15} + \rho^* DJ_{15}) + \frac{32\pi^3}{2025} (2002\pi)^{1/2} \frac{Q^{*6}}{T^{*3}} (2\rho^* K_Q + \rho^{*2} DK_Q) \quad (D.42)$$

$$J_\nu = \exp \left[C_{1J}^{(\nu)} \rho^{*2} \ln T^* + C_{2J}^{(\nu)} \rho^{*2} + C_{3J}^{(\nu)} \rho^* \ln T^* + C_{4J}^{(\nu)} \rho^* + C_{5J}^{(\nu)} \ln T^* + C_{6J}^{(\nu)} \right] \quad (D.43)$$

$$K_Q = \exp \left[C_{1KQ} \rho^{*2} \ln T^* + C_{2KQ} \rho^{*2} + C_{3KQ} \rho^* \ln T^* + C_{4KQ} \rho^* + C_{5KQ} \ln T^* + C_{6KQ} \right] \quad (D.44)$$

$$DJ_\nu = \rho^* J^{(\nu)} \left[2C_{1J}^{(\nu)} \rho^* \ln T^* + 2C_{2J}^{(\nu)} \rho^* + C_{3J}^{(\nu)} \ln T^* + C_{4J}^{(\nu)} \right] \quad (D.45)$$

$$DK_Q = \rho^* K_Q \left[2C_{1KQ} \rho^* \ln T^* + 2C_{2KQ} \rho^* + C_{3KQ} \ln T^* + C_{4KQ} \right] \quad (D.46)$$

Términos octopolares

$$Z_{multipol} = Z^{\Omega\Omega} = \rho^* \left[\frac{2A_{2,multip.}^*}{(A_{2,multip.}^* - A_{3,multip.}^*)} DA_{2,multip.}^* - \frac{A_{2,multip.}^{*2}}{(A_{2,multip.}^* - A_{3,multip.}^*)^2} (DA_{2,multip.}^* - DA_{3,multip.}^*) \right] \quad (D.47)$$

$$A_{2,multip.}^* = -\frac{19008\pi}{175} \frac{1}{T^{*2}} \rho^* \Omega^{*4} J_{14} \quad (D.48)$$

$$A_{3,multip.}^* = -\frac{221184\pi^3}{11375} \sqrt{\frac{3553\pi}{637}} \frac{1}{T^{*3}} \rho^{*2} \Omega^{*6} K_{\Omega} \quad (D.49)$$

$$J_{\nu} = \exp \left[C_{1J}^{(\nu)} \rho^{*2} \ln T^* + C_{2J}^{(\nu)} \rho^{*2} + C_{3J}^{(\nu)} \rho^* \ln T^* + C_{4J}^{(\nu)} \rho^* + C_{5J}^{(\nu)} \ln T^* + C_{6J}^{(\nu)} \right] \quad (D.50)$$

$$K_{\Omega} = \exp \left[C_{1K\Omega} \rho^{*2} \ln T^* + C_{2K\Omega} \rho^{*2} + C_{3K\Omega} \rho^* \ln T^* + C_{4K\Omega} \rho^* + C_{5K\Omega} \ln T^* + C_{6K\Omega} \right] \quad (D.51)$$

$$DJ_{\nu} = \rho^* J^{(\nu)} \left[2C_{1J}^{(\nu)} \rho^* \ln T^* + 2C_{2J}^{(\nu)} \rho^* + C_{3J}^{(\nu)} \ln T^* + C_{4J}^{(\nu)} \right] \quad (D.52)$$

$$DK_{\Omega} = \rho^* K_{\Omega} \left[2C_{1K\Omega} \rho^* \ln T^* + 2C_{2K\Omega} \rho^* + C_{3K\Omega} \ln T^* + C_{4K\Omega} \right] \quad (D.53)$$

D.5.3 Coeficientes de correlación

Coeficientes				
$a_1 = 0.2977$ $a_2 = 0.33163$ $a_3 = 0.0010477$	$b_{11} = -8.5959$	$C_{1J}^{(6)} = -0.488498$	$C_{1J}^{(12)} = -0.769504$	$C_{1I}^{(12)} = -0.637684$
	$b_{12} = -4.5424$	$C_{2J}^{(6)} = 0.863195$	$C_{2J}^{(12)} = 1.418223$	$C_{2I}^{(12)} = 0.708107$
	$b_{13} = -2.1268$	$C_{3J}^{(6)} = 0.761344$	$C_{3J}^{(12)} = 1.092052$	$C_{3I}^{(12)} = 0.222086$
	$b_{14} = 10.285$	$C_{4J}^{(6)} = -0.750086$	$C_{4J}^{(12)} = -0.905347$	$C_{4I}^{(12)} = -0.481116$
	$b_{21} = -1.9075$	$C_{5J}^{(6)} = -0.218562$	$C_{5J}^{(12)} = -0.063730$	$C_{5I}^{(12)} = -0.332141$
	$b_{22} = 9.9724$	$C_{6J}^{(6)} = -0.538463$	$C_{6J}^{(12)} = -1.442398$	$C_{6I}^{(12)} = -3.492213$
	$b_{23} = -22.216$			
	$b_{24} = 15.904$			

$C_{1J}^{(10)} = -0.698790$	$C_{1J}^{(15)} = -0.856655$	$C_{KQ1} = -1.616385$	$C_{1J}^{(14)} = -0.829779$	$C_{K\Omega 1} = -1.940503$
$C_{2J}^{(10)} = 1.278054$	$C_{2J}^{(15)} = 1.587957$	$C_{KQ2} = 2.881007$	$C_{2J}^{(14)} = 1.535822$	$C_{K\Omega 2} = 3.552034$
$C_{3J}^{(10)} = 1.020604$	$C_{3J}^{(15)} = 1.169885$	$C_{KQ3} = 2.577600$	$C_{3J}^{(14)} = 1.147161$	$C_{K\Omega 3} = 2.940925$
$C_{4J}^{(10)} = -0.880027$	$C_{4J}^{(15)} = -0.928269$	$C_{KQ4} = -2.484990$	$C_{4J}^{(14)} = -0.922381$	$C_{K\Omega 4} = -2.593808$
$C_{5J}^{(10)} = -0.140749$	$C_{5J}^{(15)} = 0.074849$	$C_{KQ5} = -0.828596$	$C_{5J}^{(14)} = 0.026157$	$C_{K\Omega 5} = -0.724353$
$C_{6J}^{(10)} = -1.222733$	$C_{6J}^{(15)} = -1.698853$	$C_{KQ6} = -4.175589$	$C_{6J}^{(14)} = -1.621183$	$C_{K\Omega 6} = -4.899975$

D.5.4 Información característica de la molécula

Polarizabilidad:	$\alpha \ 10^{24} \text{ (cm}^3\text{)}$
Momento cuadrupolar:	$Q \ 10^{26} \text{ (erg cm}^5\text{)}^{1/2}$
Momento octopolar:	$\Omega \ 10^{34} \text{ (erg cm}^7\text{)}^{1/2}$

D.6 Ecuación de estado de Miyano y Masuoka (WCA-MM)

Esta ecuación de estado se construye con un término isotrópico, que salvo por la temperatura efectiva T' , es la parametrización completa del modelo perturbativo WCA para Lennard-Jones, al que se añade la constante δ para contemplar las modificaciones anisotrópicas en moléculas reales [Miyano y Masuoka, 1984].

D.6.1 Parámetros ajustables

- ε/k (intensidad de la interacción)
- r_m (distancia de mínimo de potencial)
- δ (constante de correcciones anisotrópicas)

D.6.2 Expresión analítica de los términos de la ecuación de estado

Variables reducidas y términos generales

$$T^* = \frac{T}{\varepsilon/k} \quad T' = \frac{T^*}{\alpha} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad \eta = \frac{\pi}{6} \rho d^3 \quad (\text{D.54})$$

$$d = d_B (1 + \Phi D) \quad d_B = r_m (1 - e^\theta) \quad \theta = \sum_{i=1}^5 a_i T^{a_6(i-1)} \quad (D.55)$$

$$\Phi = \frac{1 - 5.224\eta + 5.72\eta^2 - 2.623\eta^3 + 1.693\eta^4}{(1-\eta)^3} \quad D = e^{a_7 + a_8 L \eta \left(\frac{1}{T} + a_9 \right)} \quad (D.56)$$

$$\gamma = 1 + \gamma_0 \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) + \gamma_1 \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right)^2 \quad \begin{cases} \gamma_0 = -0.0648 + 0.647 \omega \\ \gamma_1 = 0.0483 - 0.0783 \omega \end{cases} \quad (D.57)$$

Definición de la energía libre

$$\frac{A^{res}}{NkT} = \left(\frac{A}{NkT} \right)_{HS} + \gamma \left(\frac{A}{NkT} \right)_{HTA} + (1 + \delta) \left(\frac{A}{NkT} \right)_{RPA} \quad (D.58)$$

$$\left(\frac{A}{NkT} \right)_{HTA} = \left(\frac{12}{T^*} \right) \left(\frac{I_{12}}{d^{*12}} - 2 \frac{I_6}{d^{*6}} \right) - \left(\frac{12}{T^*} \right) \left(\frac{J_{12}}{d^{*12}} - 2 \frac{J_6}{d^{*6}} + J_0 \right) \quad (D.59)$$

$$\left(\frac{A}{NkT} \right)_{RPA} = - \left(\frac{12}{\pi T^{*2}} \right) f_1(\eta) + \left(\frac{192}{\pi T^{*3}} \right) f_2(\eta) \quad (D.60)$$

$$J_n = \eta \sum_{i=0}^3 \tau_i \frac{[d^{*(n-i-2)} - 1]}{(i+2-n)} \quad I_n = \sum_{i=1}^{10} b_{n,i} \eta^i \quad (D.61)$$

$$f_1(\eta) = \sum_{j=1}^{10} c_{1,j} \eta^j \quad f_2(\eta) = \sum_{j=1}^{10} c_{2,j} \eta^{j+1} \quad (D.62)$$

$$\tau_0 = S_0 - S_1 + S_2 - S_3 \quad \tau_1 = S_1 - 2S_2 + 3S_3 \quad \tau_2 = S_2 - 3S_3 \quad \tau_3 = S_3 \quad (D.63)$$

$$S_0 = \frac{1 - 0.5\eta}{(1-\eta)^3} \quad S_1 = \frac{1 - 7.294\eta + 12.48\eta^2 - 53.023\eta^3}{(1-\eta)^3} \quad (D.64)$$

$$S_2 = \frac{10.937\eta - 99.88\eta^2 + 254.91\eta^3}{(1-\eta)^4} \quad S_3 = \frac{-16.429\eta + 139.61\eta^2 - 288.3\eta^3}{(1-\eta)^5} \quad (D.65)$$

Factor de compresibilidad

$$Z = 1 + \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{A^{res}}{NkT} \right) \quad (D.66)$$

D.6.3 Coeficientes de correlación

Coeficientes				
$\alpha = 3.5511$	$b_{6,1} = 0.3333320$	$b_{12,1} = 0.1111104$	$c_{1,1} = 1.20110$	$c_{2,1} = 0.58889$
$a_1 = -13.95687$	$b_{6,2} = 0.4304895$	$b_{12,2} = 0.2224604$	$c_{1,2} = 0.06489$	$c_{2,2} = -7.45536$
$a_2 = 24.13697$	$b_{6,3} = 0.2936367$	$b_{12,3} = 0.2785277$	$c_{1,3} = -76.8600$	$c_{2,3} = 40.5759$
$a_3 = -18.01784$	$b_{6,4} = -0.1781113$	$b_{12,4} = 0.5244324$	$c_{1,4} = 562.686$	$c_{2,4} = -104.897$
$a_4 = 6.355364$	$b_{6,5} = -0.9631640$	$b_{12,5} = -2.432347$	$c_{1,5} = -2280.09$	$c_{2,5} = 60.2547$
$a_5 = -0.869877$	$b_{6,6} = 9.464770$	$b_{12,6} = 12.33483$	$c_{1,6} = 6266.84$	$c_{2,6} = 390.631$
$a_6 = 0.093$	$b_{6,7} = -31.95648$	$b_{12,7} = -33.54074$	$c_{1,7} = -11753.4$	$c_{2,7} = -1193.08$
$a_7 = -6.411462$	$b_{6,8} = 56.19381$	$b_{12,8} = 54.09067$	$c_{1,8} = 14053.8$	$c_{2,8} = 1576.35$
$a_8 = -0.551805$	$b_{6,9} = -51.30390$	$b_{12,9} = -47.05606$	$c_{1,9} = -9491.49$	$c_{2,9} = -1045.91$
$a_9 = 0.05$	$b_{6,10} = 19.35410$	$b_{12,10} = 17.27153$	$c_{1,10} = 2731.03$	$c_{2,10} = 283.758$

D.6.4 Información característica de la moléculaFactor acéntrico: ω Temperatura crítica: T_c **D.7 Ecuación de estado de rango variable para pozo cuadrado (VR-SW)**

El concepto de ecuación de estado con rango variable consiste básicamente en implementar de forma analítica la dependencia con un parámetro arbitrario del potencial, tomando como base de partida la ecuación de estado de un sistema con potencial análogo. Para ello se recurre a un ingenioso proceso de correlación para compensar las aproximaciones manejadas. Inicialmente estas ecuaciones de estado han sido presentadas en formato *SAFT* [Gil-Villegas *et al.*, 1997], pero en este epígrafe se recogerá solamente la contribución para un solo segmento.

D.7.1 Parámetros ajustables

ε/k (intensidad de la interacción)

σ (diámetro molecular)

λ (distancia de alcance del potencial)

D.7.2 Expresión analítica de los términos de la ecuación de estado

Variables reducidas y términos generales

$$T^* = \frac{T}{\varepsilon/k} \quad \eta = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3 \quad (D.67)$$

Términos de la ecuación de estado

$$a = a^{id} + a^{HS} + a^{vdW} \quad a = \frac{A}{NkT} \quad (D.68)$$

$$a^{id} = \ln(\rho \Lambda^3) - 1 \quad a^{HS} = \frac{(4\eta - 3\eta^2)}{(1 - \eta)^2} \quad (D.69)$$

$$a^{vdW} = a_1 + a_2 \quad (D.70)$$

$$a_1 = -\frac{4\eta}{T^*} (\lambda^3 - 1) g_{HS}(1, \eta_{eff}) \quad (D.71)$$

$$a_2 = \frac{1}{2} \frac{\eta}{T^*} K_{HS} \eta \frac{\partial}{\partial \eta} a_1 = -\frac{2\eta}{T^{*2}} K_{HS} (\lambda^3 - 1) \eta \left[g_{HS}(1, \eta_{eff}) + \eta \frac{\partial}{\partial \eta} g_{HS}(1, \eta_{eff}) \right] \quad (D.72)$$

$$K_{HS} = \frac{(1 - \eta)^4}{1 + 4\eta + 4\eta^2} \quad g_{HS}(1, \eta_{eff}) = \frac{1 - \eta_{eff}/2}{(1 - \eta_{eff})^3} \quad (D.73)$$

$$\eta_{\text{eff}} = c_1(\lambda) \eta + c_2(\lambda) \eta^2 + c_3(\lambda) \eta^3 \rightarrow \begin{cases} c_1(\lambda) = 2.25855 - 1.50349 \lambda + 0.249434 \lambda^2 \\ c_2(\lambda) = -0.669270 + 1.40049 \lambda - 0.827739 \lambda^2 \\ c_3(\lambda) = 10.1576 - 15.0427 \lambda + 5.30827 \lambda^2 \end{cases} \quad (\text{D.74})$$

$$Z = \eta \frac{\partial a}{\partial \eta} \quad (\text{D.75})$$

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- Aarts D.G.A.L., Schmidt M. y Lekkerkerker H.N.W. (2004), "Direct Visual Observation of Thermal Capillary Waves", *Science*, 7, 847 -850
- Abascal J.L.F., Lombardero M. y Lago S. (1981), "Perturbation theory for polyatomic fluids", *Mol. Phys.* 42, 999.
- Abbas S. y Nordholm S. (1994), "Simple Estimation of Surface Tension of Single-Component Fluids", *J. Colloid Interface Sci.* 166, 481
- Acebedo L. y Santos A., (2001), "A square-well model for the structural and thermodynamic properties of simple colloidal systems", *J. Chem. Phys.*, 115, 2805
- Adachi Y., Fijihara I., Takamiya M. y Nakanishi K. (1988), "Generalized equation of state for Lennard-Jones fluids - I. Pure fluids and simple mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, 39, 1
- Adams P. y Henderson J. (1991), "Molecular dynamics simulations of wetting and drying in LJ models of solid-fluid interfaces in the presence of liquid-vapour coexistence", *Mol. Phys.* 73, 1383
- Adidharma H. y Radosz M. (1998), "A Prototype of an Engineering Equation of State for Hetero-Segmented Polymers", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 4453
- Agrawal R. y Kofke D.A., (1995), "Thermodynamic and structural properties of model systems at solid-fluid coexistence. I. FCC and BCC soft spheres", *Mol. Phys.*, 85, 23-42
- Aguado A., Scott W. y Madden P.A. (2001), "Molecular dynamics simulations of the liquid-vapor interface of a molten salt. II. Finite size effects and comparison to experiment", *J. Chem. Phys.*, 115, 8612
- Akbarzadeh K. y Moshfeghian M. (2001), "Application of the polymer chain-of-rotator (PCOR) equation of state and its extension to polymer blends", *Fluid Phase Equilibria*, 187-188, 347-361
- Al Bizreh N. y Wormald J. (1977), "The isothermal Joule-Thomson coefficients of benzene and cyclohexane", *J. Chem. Thermodynamics*, 9, 749
- Alder B.J., Young D.A., Mark M.A. (1972), "Studies in Molecular Dynamics. X. Corrections to the augmented van der Waals Theory for the Square Well Fluid", *J. Chem. Phys.*, 56, 3013
- Alder B.J. y Wainwright T.E. (1957), "Phase Transition for a Hard Sphere System", *J. Chem. Phys.*, 27, 1208
- Alder B.J. y Wainwright T.E. (1959), "Studies in Molecular Dynamics. I. General Method", *J. Chem. Phys.*, 31, 459
- Alem, A.H., Mansoori, G.A. (1984), "The VIM theory of molecular thermodynamics", *AIChE Journal*, 30, 3
- Allen M.P. y Tildesley D.J. (1987), "*Computer Simulation of Liquids*" (Oxford University Press, New York
- Amit D.J. (1993), "*Field Theory, the Renormalization Group and Critical Phenomena*", 2nd edn. World Scientific, Singapore.
- Amos M. D. y Jackson G., (1992), "Bonded Hard-Sphere BHS. Theory for the Equation of State of Fused Hard-Sphere Polyatomic Molecules and Their Mixtures", *J. Chem. Phys.*, 96, 4604
- An J. y Kim H. (2003), "Equation of state for Lennard-Jones flexible rings fluids", *Fluid Phase Equilibria*, 219, 61 – 65
- Anderesen H.C. y Chandler D., (1972a), "Optimized cluster expansions for classical fluids. I. General theory and variational formulations of mean spherical model and hard sphere Percus-Yevick equations", *J. Chem. Phys.* 57, 1918-1929
- Anderesen H.C. y Chandler D., (1972b), "Optimized cluster expansions for classical fluids. II. Theory of molecular liquids", *J. Chem. Phys.* 57, 1930-1931

Andersen H.C. Chandler D., Weeks J.D. (1972), "Roles of repulsive and attractive forces in liquids: The optimized random phase approximation", J. Phys. Chem., 56, 3812-3823

Anderson J.B., Andres R.P. y Fenn J.B. (1965), "*High Intensity and High Energy Molecular Beams*", Advances in Atomic and Molecular Physics, 1, 345-389, Academic Press, New York

Angus S., Armstrong B. (1978), "*Ethylene International Thermodynamics Tables of the Fluid State*", No. 2, Pergamon Press, Oxford

Angus S., Armstrong B. y de Reuck K.M. (1978), "*Methane International Thermodynamics Tables of the Fluid State*", No. 5, Pergamon, Oxford

Angus S., Armstrong B., de Reuck K.N. (1976), "*Carbon Dioxide International Thermodynamics Tables of the Fluid State*", No. 3, Pergamon Press, Oxford

Arcidiacono S. y Poulikakos D. (2004), "Oscillatory behavior of nanodroplets", Phys. Rev. E, 70, 011505

Banaszak M., Chen C.K. y Radosz M. (1996), "Copolymer SAFT Equation of State. Thermodynamic Perturbation Theory Extended to Heterobonded Chains", Macromol., 29, 6481

Banaszak M., Chiew Y.C. y Radosz M. (1993), "Thermodynamic Perturbation Theory of Polymerization: Sticky Chains and Square-Well Chains", Phys. Rev. E., 48, 3760

Banaszak M., Chiew Y.C., O'Lenick R. y Radosz M. (1994), "Thermodynamic Perturbation Theory: Lennard-Jones Chains", J. Chem. Phys., 100, 3803

Baonza V.G., Cáceres M. y Núñez J. (1995), "Universal compressibility behavior of dense phases", Phys. Rev. B, 51, 28 - 37

Baonza V.G., Taravillo M., Cáceres M. y Núñez J. (1996), "Universal features of the equation of state of solids from a pseudospinodal hipótesis", Phys. Rev. B, 53, 5252 - 5258

Barker J.A., Fisher R.A. y Watts R.O. (1971), "Liquid argon: Monte carlo and molecular dynamics calculations", Mol. Phys. 21, 657

Barker J.A., Henderson D. (1967), "Perturbation theory and equation of state for fluids II. A successful theory of liquids", J. Chem. Phys., 47, 4714

Barker J.A., Henderson D. (1971), "Perturbation theory and the equilibrium structure of simple liquids", Phys. Rev., A4, 806

Barker J.A., Henderson D. (1972), "Theories of Liquids", Ann. Rev. Phys. Chem., 23, 477

Barker J.A., Henderson D. (1976), "What is liquid?, understanding the states of matter", Reviews of Modern Physics, 48, 4

Bauer C. y Dietrich S. (2000), "Phase diagram for morphological transitions of wetting films on chemically structured substrates", Phys. Rev. E, 61, 1664 – 1669

Baxter R.J. (1968), "Ornstein–Zernike Relation for a Disordered Fluid, Australian Journal of Physics", Vol. 21 No. 5 Pages 563 - 570

Belonoshko A., Saxena S.K., (1991a), "A molecular dynamics study of the pressure-volume-temperature properties of supercritical fluids: I. H₂O", Geochimica et Cosmochimica Acta, 55, 381-387

Belonoshko A., Saxena S.K., (1991b), "A molecular dynamics study of the pressure-volume-temperature properties of supercritical fluids: II. CO₂, CH₄, CO, O₂, and H₂", Geochimica et Cosmochimica Acta, 55, 3191-3208

BIBLIOGRAFÍA

- Beret S. y Prausnitz J.M. (1975), "Perturbed hard-chain theory: An equation of state for fluids containing small or large molecules", *AIChE J.*, 21, 6, 1123 – 1132
- Beret S., Prausnitz J.M., (1975), "A Generalized van der Waals Equation for Polymers and Other Fluids", *Macromolecules*, 8, 6
- Bevington P.R., (1982), "*Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*", McGraw-Hill,. New York
- Biben T., Hansen J.P. and Barrat J.L. (1993), "Density profiles of concentrated colloidal suspensions in sedimentation equilibrium", *J. Chem. Phys.* 98, 7330
- Binder K. y Müller M. (2000), "Computer simulation of profiles of interfaces between coexisting phases: Do we understand their finite size effects?", *Int. J. Mod. Phys.*, C 11, 1093
- Binder K., Müller M., Virnau P. y MacDowell L.G. (2005), "Polymer+solvent systems: Phase diagrams, interface free energies, and nucleation", *Adv. Polymer Sci.*, 173, 1 - 104
- Biscay F., Ghoufi A., Goujon F., Lachet V. y Malfreyt P. (2009), "Calculation of the Surface Tensions from Monte Carlo Simulations: Does the Model Impact on the Finite-Size Effects?", *Journal of Chemical Physics*, 130, 184710
- Blanchard P. y Brüning E. (1992), "*Variational methods in mathematical physics*", Springer-Verlag, Berlín.
- Blas F.J. y Vega L.F. (1997), "Thermodynamic Behaviour of Homonuclear and Heteronuclear Lennard-Jones Chains with Association Sites from Simulation and Theory", *Mol. Phys.*, 92, 135-150
- Blas F.J. y Vega L.F. (1998a), "Prediction of Binary and Ternary Diagrams Using the Statistical Associating Fluid Theory SAFT Equation of State", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 660
- Blas F.J. y Vega L.F. (1998b), "Critical behavior and partial miscibility phenomena in binary mixtures of hydrocarbons by the statistical associating fluid theory", *J. Chem. Phys.*, 109, 7405
- Blas F.J. y Vega L.F. (2001), "Improved vapor-liquid equilibria predictions for Lennard-Jones chains from the statistical associating fluid dimer theory: Comparison with Monte Carlo simulations", *J. Chem. Phys.* 115, 4355
- Blas F.J., MacDowell L.G., de Miguel E., y Jackson G. (2008), "Vapor-liquid interfacial properties of fully flexible Lennard-Jones chains", *J. Chem. Phys.*, 129, 144703
- Blas F.J., Martín del Río E., de Miguel E. y Jackson G. (2001), "An examination of the vapour-liquid interface of associating fluids using a SAFT-DFT approach", *Mol. Phys.*, 99, 1851
- Blas F.J., Martínez-Ruiz F.J., Moreno-Ventas Bravo A.I. y MacDowell L.G. (2012), "Universal scaling behaviour of surface tension of molecular chains", *J. Chem. Phys.*, 137, 024702
- Bohn M., Lustig R. y Fischer J., (1986), "Discription of polyatomic real substances by two center Lennard-Jones model fluids", *Fluid Phase Equilibria*, 25, 251
- Borrelli, R.L. y Coleman C.S (2002), "*Ecuaciones diferenciales: una perspectiva de modelación*", Oxford U.P. Harla Mexico
- Boublik T. (1970), "Hard-Sphere Equation of State", *J. Chem. Phys.* 53, 471
- Boublik T. (1981), "Equation of state of hard convex body fluids", *Mol. Phys.*, 42, 209-216,
- Boublik T. (1986), "Equation of state of hard body fluids", *Mol. Phys.*, 59, 2, 371 - 380
- Boublik T. (1987), "Simple perturbation method for convex-molecule fluids. *J. Chem. Phys.*, 87, 1751 - 1756
- Boublik T. (1988), "Simple perturbation method for convex molecule mixtures", *J. Phys. Chem.*, 92, 2629 - 2633

- Boublik T. y Nezbeda I. (1977), "Equation of state for hard dumbbells", Chem. Physics Letters, 46, 315
- Boublik T., en J.M. Haile and G.A. Mansoori (eds.), (1983), ACS Adv. Chem. Series No. 204-, American Chemical Society, Washington D.C.
- Boublik T., Nezbeda I. y Trnka, O. (1976), "Monte Carlo study of hard spherocylinders", Czech. J. Phys. B, 26, 1081
- Bousso R. y Polchinski J. (2004), "El paisaje de la teoría de cuerdas", Investigación y Ciencia, 338, noviembre
- Buff F., Lovett R. y Stillinger F. (1965), "Interfacial Density Profile for Fluids in the Critical Region", Phys. Rev. Lett., 15, 621
- Bykov T.V. y Zeng X.C. (1999), "A patching model for surface tension and the Tolman length", J. Chem. Phys., 111, 8
- Cahn J.W. (1959), "Free energy of a nonuniform system. II. Thermodynamic basis", J. Chem. Phys. 30, 1121-1124.
- Cahn J.W. y Hilliard J.E. (1958), "Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy", J. Chem. Phys. 28, 258-267
- Cahn J.W. y Hilliard J.E. (1959), "Free energy of a nonuniform system. III. Nucleation in a two-component incompressible fluid", J. Chem. Phys. 31, 688-699
- Calado J.C.G., Clancy P., Helntz A., Strett W.B. (1982), J. of Chemical and Engineering Data, 27, 4
- Carelli C., Jones R.A.L., Young R.N., Cubitt R., Krastev R., Gutberlet T., Dalglish R., Schmid F. y Sferrazza M. (2005), "The effects of long-ranged and short-ranged forces in confined near-critical polymeric liquids", Europhys. Lett., 71 (5), 763 – 769
- Carey B.S., Scriven L.E., y Davis H.T. (1978), "On gradient theories of fluid interfacial stress and structure", J. Chem. Phys. 69, 5040.
- Carnahan N.F. y Starling K.E., "Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres", J. Chem. Phys., 51, 635, (1969)
- Chacon E. y Tarazona P. (2005), "Characterization of the Intrinsic Density Profiles for Liquid Surfaces", Journal of Physics: Condensed Matter, 17, S3493 - S3498
- Chacón E., Tarazona P. y Navascués G. (1983), "A functional perturbation theory for nonuniform molecular fluids. Effect of a weak dipole in a liquid-vapor interphase", J. Chem. Phys. 79 4426
- Chandler D. y Andersen H.C. (1971), "Mode expansion in equilibrium statistical mechanics. II. A rapidly converging theory of ionic solutions", J. Chem. Phys., 54, 26 – 33
- Chandler D. y Weeks J.D. (1970), "Equilibrium structure of simple liquids", Phys. Rev. Lett., 25, 149 - 152
- Chang J. y Kim H. (1999), "Analytical expressions for the correlation function of a hard sphere chain fluid", Mol. Phys, 96, 1789
- Chapman W.G. (1988), Tesis doctoral, Cornell University, Ithaca, USA.
- Chapman W.G. (1990). "Prediction of the thermodynamic properties of associating Lennard-Jones fluids: Theory and simulation". J. Chem. Phys. 93, 4299-4304
- Chapman W.G., Gubbins K.E., Jackson G. y Radosz M. (1990), "New reference equation of state for associating liquids". Ind. Eng. Chem. Res. 29, 1709-1721.
- Chapman W.G., Gubbins K.E., Jackson G., Radosz M. (1989), "SAFT: Equation of state solution model for associating fluids", Fluid Phase Equilibria, 52, 31

BIBLIOGRAFÍA

- Chapman W.G., Jackson G. y Gubbins K.E. (1988), "Phase equilibria of associating fluids. Chain molecules with multiple bonding sites", *Mol. Phys.*, 65, 5, 1057-1079
- Chen C.K., Banaszak M. y Radosz M. (1998), "Statistical Associating Fluid Theory Equation of State with Lennard-Jones Reference Applied to Pure and Binary n-Alkane Systems", *J. Phys. Chem. B*, 102, 2427
- Chen J., Mi J.G. (2001), "Equation of state extended from SAFT with improved results for non-polar fluids across the critical point", *Fluid Phase Equilibria*, 186, 165 – 184
- Chen S.S., Kreglewski A. (1977), "Applications of the. Augmented van der Waals theory of fluids: I. Pure fluids", *A., Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 81, 1048
- Chien C.H., Greenkorn R.A., Chao K.C. (1983), "Chain-of-rotators equation of state", *AIChE Journal*, 29, 4
- Chiew Y.C. (1990), "Percus-Yevick integral-equation theory for athermal hard-sphere chains: I. Equations of State", *Mol. Phys.*, 70, 129-143
- Chiew Y.C. (1991), "Percus-Yevick integral-equation theory for athermal hard-sphere chains: II. Average Intermolecular Correlation Functions", *Mol. Phys.*, 73, 359-373
- Clark G.N.I., Haslam A.J., Galindo A., Jackson G. (2006), "Developing optimal Wertheim-like models of water for use in Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) and related approaches", *Mol. Phys.*, 104, 22-24, 3561-3581
- Cloney R.D. y Vanderslice J.T. (1962), "Interaction energies from scattering cross sections of hydrogen ions in CH₄, CF₄, C₂H₆, and C₂F₆", *J. Chem. Phys.* 36, 1866
- Connolly J.F. y Kandakic G.A. (1960), "Virial Coefficients and Intermolecular Forces of Hydrocarbons", *Phys. Fluids.*, 3, 463
- Cornelisse P.M.W., Peters C.J. y de Swaan Arons J. (1993), "Application of the Peng-Robinson equation of state to calculate interfacial tensions and profiles at vapour-liquid interfaces", *Fluid Phase Equilib.* 82, 119 - 129
- Cornelisse P.M.W., Peters C.J. y de Swaan Arons J. (1996), "Non-classical interfacial tension and fluid phase behaviour", *Fluid Phase Equilib.* 117, 312 - 319
- Cotterman R.L., Schwarz B.J., Prausnitz J.M., (1986), "Molecular thermodynamics for fluids at low and high densities. Part I: Pure fluids containing small or large molecules", *AIChE Journal*, 32, 1787
- Danesh A. (1998), "*PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids*", Elsevier Science & Technology Books
- Danon F. y Rossi J.C. (1966), "A Note on the Principle of Corresponding States", *J. Phys. Chem.*, 70, 942
- Daoulas K.Ch., Harmandaris V.A. y Mavrantzas V.G. (2005), "Detailed Atomistic Simulation of a Polymer Melt/Solid Interface: Structure, Density, and Conformation of a Thin Film of Polyethylene Melt Adsorbed on Graphite", *Macromolecules*, 38, 5780-5795
- Davis H.T. (1996), "*Statistical Mechanics of Phases and Interfaces, and Thin Films*", ed. Wiley, VCH, Weinheim
- de Gregorio R., Benet J., Katcho N.A., Blas F.J. y MacDowell L.G. (2012), "Semi-infinite boundary conditions for the simulation of interfaces: The Ar/CO₂(s) model revisited", *J. Chem. Phys.*, 136, 104703
- de Lonngi D.A. y del Río F. (1985), "Square-well perturbation theory for the structure of simple fluids", *Mol. Phys.*, 56, 3, 691-700
- de Miguel E. (2008), "Computation of Surface Tensions Using Expanded Ensemble Simulations", *J. Phys. Chem. B*, 112, 4674

- Deiters U. (1981a), "A new semiempirical equation of state for fluids. I. Derivation", Chem. Eng. Science, 36, 1139; *ibid.*, 1147
- Deiters U. (1981b), "A new semiempirical equation of state for fluids. II. Application to pure substances", Chem. Eng. Science, 36, 1147
- Delgado-Buscalioni R., Chacon E. y Tarazona P. (2008), "Capillary waves' dynamics at the nanoscale", J. Phys. Condens. Matter 20, 494229 (6pp)
- Día Peña M. (1979), "*Termodinámica estadística*", Ed. Alhambra, Madrid
- Díaz Peña M. (1979), "*Fuerzas intermoleculares*", Monografía editada por 'The General Secretariat of the Organization of American States', Washington.
- Díaz Peña M. .Lombardero M., Renuncio J.A.R. (1972), An. Fis., 68, 183
- Díaz Peña M., Renuncio J.A.R., Cabello A., Sotomayor C.P. (1973), An. Fis., 69, 163
- Dietrich S. y Napiorkowski M. (1991), "Microscopic derivation of the effective interface Hamiltonian for liquid-vapor interfaces", Physica A, 177, 437
- Díez A., Largo J., Solana J.R., (2007), "Structure and thermodynamic properties of Sutherland fluids from computer simulation and the Tang-Lu integral equation theory", Fluid Phase Equilibria, 253, 67-73
- Doerr A.K., Tolan M., Prange W., Schlomka J.-P., Seydel T. y Press W. (1999), "Observation of Capillary Waves on Liquid Thin Films from Mesoscopic to Atomic Length Scales", Phys. Rev. Lett., 83, 3470
- Donohue M.D., Prausnitz J.M., (1978), "Perturbed hard chain theory for fluid mixtures: Thermodynamic properties for mixtures in natural gas and petroleum technology", AIChE J., 24, 849
- Donohue M.D., Vimalchand P., (1988), "The perturbed-hard-chain theory. Extensions and applications", Fluid Phase Equilibria, 40
- Doukatis C., Scoles G., Marchetti S., Zen M., y Thakkar A.J. (1982), "Intermolecular forces via hybrid Hartree-Fock-SCF plus damped dispersion (HFD) energy calculations. An improved spherical model", J. Chem. Phys., 76, 3057
- Duque D., Tarazona P. y Chacón E. (2008), "Diffusion at the liquid-vapor interface", Journal of Chemical Physics, 128, 134704
- Economou I.G. y Tsonopoulos C. (1997), "Associating Models and Mixing Rules in Equation of State for Water-Hydrocarbon Mixtures", Chem. Eng. Sci., 52, 511
- Enciso E. y Lombardero M. (1981), "Perturbation theory for multicomponent molecular fluids", Mol.Phys. 44, 725
- Evans R. (1992), "Density Functionals in the Theory of Nonuniform Fluids in Fundamentals of Inhomogeneous Fluids", editado por D. Henderson (Dekker, New York)
- Fischer J. (1980), "Perturbation theory for the free energy of two-center Lennard-Jones liquids", J. Chem. Phys., 72, 5371 - 5377
- Fischer J., Lustig R. (1985), "On the equation of state of hard chain molecules", Fluid Phase Equilibria, 22, 245-251
- Fitts D.D. y Law M.L. (1973), "Characterization of the intermolecular potential well from elastic molecular beam scattering data", Faraday Discuss. Chem. Soc., 55, 179 - 184
- Fradin C., Braslau A., Luzet D., Smilgies D., Alba M., Boudet N., Mecke K. y Daillant J. (2000), Nature, 403, 871

BIBLIOGRAFÍA

- Frenkel D. y Smit B. (1996), "*Understanding Molecular Simulations. From Algorithms to Applications*", Academic Press, San Diego, California
- Frisch H. y Lebowitz J.L. (1964), "*Equilibrium Theory of Classical Fluids*", Eds. W.A. Benjamin, New York
- Fu D., Lu J.F., Bao T.Z. y Li Y.G. (2000), "Investigation of Surface Tension and Interfacial Tension in Surfactant Solutions by SAFT", *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 320
- Fu Y.H. y Sandler S.I. (1995) "A Simplified SAFT Equation of State for Associating Compounds and Mixtures", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 1897-1909
- Funke, M., Kleinrahm, R. y Wagner, W., (2001a), "Measurement and correlation of the (P, ρ , T) relation of sulphur hexafluoride (SF₆). I. The homogeneous gas and liquid region in the temperature range from 225 K to 340 K at pressures up to 12 MPa", *J. Chem. Thermodynamics*, 34, 717–734
- Funke, M., Kleinrahm, R. y Wagner, W., (2001b), "Measurement and correlation of the (P, ρ , T) relation of sulphur hexafluoride (SF₆). II. Saturated-liquid and saturated-vapour densities and vapour pressures along the entire coexistence curve", *J. Chem. Thermodynamics*, 34, 735–754
- Galindo A., Gil-Villegas A., Whitehead P.J., Jackson G. y Burgess A.N. (1998), "Prediction of phase equilibria for refrigerant mixtures of difluoromethane (HFC-32), 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a), and pentafluoroethane (HFC-125a) using SAFT-VR", *J. Phys. Chem. B*, 102, 7632-7639
- Galliero G., Piñeiro M. M., Mendiboure B., Miqueu C., Lafitte T. et al. (2009), "Interfacial properties of the Mie n-6 fluid: Molecular simulations and gradient theory results", *J. Chem. Phys.* 130, 104704
- García-Lisbona M.N., Galindo A., Jackson G., Burgess A.N. (1998), "An examination of the cloud curves of liquid-liquid immiscibility of aqueous solutions of alkyl polyoxyethylene surfactants using the SAFT-HS approach with transferable parameters", *Journal of the American Chemical Society*, 120, 4191-4199
- Garzon B., Lago, S., Vega, C., de Miguel, E. y Rull, L.F. (1994), "Computer simulation of vapor-liquid equilibria of linear quadrupolar fluids. Departures from the principle of corresponding states", *J. Chem. Phys.*, 101 4166-4176
- Gehrig M. y Lentz H. (1977), "p, V, T for benzene in the range 5 to 300 MPa and 323 to 683 K", *J. Chem. Thermodynamics*, 9, 445
- Gengenbach R., Hahn Ch. y Toennies J.P. (1973), "Determination of the H-He Potential from Molecular-Beam Experiments", *Phys. Rev. A*, 7, 98 - 103
- Ghonasgi D. Pérez V. y Chapman W.G. (1994), "Intramolecular association in flexible hard chain molecules", *J. Chem. Phys.*, 101, 8,6880 - 6687
- Ghonasgi D. y Chapman W.G. (1994), "A New Equation of State for Hard Chain Molecules", *J. Chem. Phys.*, 100, 6633
- Ghoufi A., Goujon F., Lachet V. y Malfreyt P. (2008), "Surface tension of water and acid gases from Monte Carlo simulations", *J. Chem. Phys.* 128,154716
- Gil-Villegas A., Galindo A., Whitehead P.J., Mills S.J., Jackson G. y Burgess A.N. (1997), "Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range", *J. Chem. Phys.*, 106, 4168
- Gloor G.J., Blas F.J., Martín del Río E., de Miguel E. y Jackson G. (2002), "A SAFT–DFT approach for the vapour–liquid interface of associating fluids", *Fluid Phase Equilibria* 194 - 197, 521 - 530
- Gloor G.J., Blas F.J., Martín del Río E., de Miguel E. y Jackson G. (2004), "An accurate density functional theory for the vapor-liquid interface of associating chain molecules based on the statistical associating fluid theory for potentials of variable range", *J. Chem. Phys.*, 121, 24

- Gloor G.J., Jackson G., Blas F.J. y de Miguel E. (2005), "Test-area simulation method for the direct determination of the interfacial tension of systems with continuous or discontinuous potentials", J. Chem. Phys. 123, 134703
- Goldenfeld N. (1992), "*Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group*", Ed. Perseus Books, Massachusetts
- Goldstein H. (1990), "*Mecánica Clásica*", Ed. Reverté S.A., 2ª edición, Barcelona
- González-Melchor M., Bresme F. y Alejandre J. (2005), "Molecular Dynamics Simulations of the Surface Tension of Ionic Liquids", J. Chem. Phys., 122, 104710
- Goodwin R.D. (1988), "Benzene Thermophysical Properties from 279 to 900 K at Pressures to 1000 Bar", J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 17, No. 4
- Gosman A.L., McCarty R.D., Hurst J.G. (1969), "Thermodynamic Properties of Argon From the Triple Point to 300 K at Pressures to 1000 Atmospheres", Nat. Stand. Ref. Data Ser. Natl. Bur. Stand., 27.
- Gránásky L. y Oxtoby D.W. (2000), "Cahn–Hilliard theory with triple-parabolic free energy. II. Nucleation and growth in the presence of a metastable crystalline phase", J. Chem. Phys., 112, 2410
- Gray C.G. y Gubbins K.E. (1984), "*Theory of molecular fluids vol I*", Ed. Oxford University Press, New York
- Gross J. y Sadowski G. (2001), "Perturbed-Chain SAFT, an equation of state based on a perturbation theory for chain molecules", Ind. Eng. Chem. Res. 40 1244 - 1260
- Gross J. y Sadowski G., (2000) "Application of perturbation theory to a hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains", Fluid Phase Equilibria, 168, 183 - 199
- Gross J., Sadowski G. (2002), "Application of the perturbed-chain SAFT equation of state to associating systems", Ind. Eng. Chem. Res. 41, 5510-5515
- Gubbins K.E. y Twu C.H. (1978a), "Thermodynamics of polyatomic fluid mixtures; I", Chemical Engineering Science, 33, 863-879
- Gubbins K.E. y Twu C.H. (1978b), "Thermodynamics of polyatomic fluid mixtures; II", Chemical Engineering Science, 33, 879-887
- Guérin H. (2011), "Simple analytic equations of state for the generalized hard-core Mie(σ , ϵ) and Mie(σ , ϵ) fluids from perturbation theory", Journal of Molecular Liquids 164, 162-170
- Guggenheim E.A. y McGlashan M.L. (1960), "Interaction Between Argon Atoms", Proc. R. Soc. Lond. A, 255, 456
- Han S.J., Lohse D.J., Radosz M. y Sperling L.H. (1998), "Short Chain Branching Effect on the Cloud-Point Pressures of Ethylene Copolymers in Subcritical and Supercritical Propane", Macromol., 31, 2533
- Hansen J.P. (2003), "*Statistical Mechanis of Fluid Interfaces*", course book from Kramers lectures at the University of Utrecht
- Hansen J.P. (2008), "Fundamentals of Liquids", Materials Issues for Generation IV Systems: Status, Open Questions and Challenges (NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics), 367-392, DOI: 10.1007/978-1-4020-8422-5_19
- Hansen J.P. y McDonald I.R. (2006), "*Theory of Simple Liquids*", 3 edition, Academic Press
- Hansen J.P. y Verlet L. (1969), "Phase Transitions of the Lennard-Jones System", Phys. Rev. 184, 151
- Hapke T., Pätzold G. y Heermann D.W. (1998), "Surface tension of amorphous polymer films", J. Chem. Phys., 109, 10075

BIBLIOGRAFÍA

- Harden J.L., Pleiner H. y Pincus P.A. (1991). "Hydrodynamic surface modes on concentrated polymer solutions and gels", J. Chem. Phys., 94, 5208
- Hasegawa M. y Ohno K. (1997), "The dependence of the phase diagram on the range of the attractive intermolecular forces", Journal of Physics Condensed Matter, 9, 16, 3361
- Helfand E. (1975), "Theory of inhomogeneous polymers: Fundamentals of the Gaussian random-walk model", J. Chem. Phys., 62, 999 - 1005
- Henderson D. (1971), "Percus-Yevick theory and the Chandler-Weeks-Andersen reference fluid", Mol. Phys., 21, 841
- Henderson D., Madden W.G. y Fitts D.D. (1976), "Monte Carlo and hypernetted chain equation of state for the square-well fluid", 64, 12, 5026-5034
- Henderson D., Scalise O. y Smith W.R. (1980), "Monte Carlo calculation of the equation of state of the square-well fluid as a function of well width", J. Chem. Phys., 72, 4, 2431-2438
- Heyes D.M. y Woodcock L.V. (1986), "Clustering and some other physical effects of van der Waals potentials", Mol. Phys., 59, 1369 - 1388.
- Hirschfelder J.O., Curtis C.F., y Bird R.B. (1954), "*Molecular Theory of Gases and Liquids*", Ed. Wiley, New York.
- Hoover W.G. y Ree F.H. (1968), "Melting Transition and Communal Entropy for Hard Spheres", J. Chem. Phys., 49, 3609
- Hu Y., Liu H._L. y Prausnitz J. M. (1996), "Equation of State for Fluids Containing Chainlike Molecules", J. Chem. Phys., 104, 396
- Huang S.H., Radosz M (1990), "Equation of state for small, large, polydisperse and associating molecules", Ind. Eng. Chem. Res., 29, 11, 2284-2294
- Huse D.A., van Saarloos W., y Weeks J.D. (1985), "Interface Hamiltonians and bulk critical behavior", Phys. Rev. B, 32, 233
- Ibergay, C., Ghoufi, A., Goujon, F., Ungerer, P., Boutin, A., Rousseau, B. y Malfreyt, P., Phys. Rev. E 75, 051602 (2007)
- Iwamatsu M. (1993), "A double-parabola model for the non-classical Cahn-Hilliard theory of homogeneous nucleation", J. Phys.: Condens. Matter, 5, 7537-7550
- Iwamatsu M. (2009), "Critical cavity in the stretched fluid studied using square-gradient density-functional model with triple-parabolic free energy", Journal of Chemical Physics, 130, 164512
- Jackson G, Sears R (1994) in M Baus, LF Rull, JP Ryckaert, eds., "Observation, Prediction and Simulation of Phase Transitions in Complex Fluids" (Kluwer, Dordrecht) 625-640
- Jackson J.D. (1980), "*Electrodinámica clásica*" 2ª edición, Ed. Alhambra, Madrid ("Classical electrodynamics", 3ª ed., Wiley and Sons, 1999)
- Jacobsen R.T. y Stewart R.B. (1973), "Thermodynamic Properties of Nitrogen Including Liquid and Vapor Phases from 63K to 2000K with Pressures to 10,000 Bar", J. Phys. Chem. Ref. Data, 2, 757
- Janecek J. (2006), "Long Range Corrections in Inhomogeneous Simulations", J. Phys. Chem. B, 110, 6264-6269
- Jeng U.-S., Esibov L., Crow L. y Steyerl A. (1998), "Viscosity effect on capillary waves at liquid interfaces", J. Phys. Condens. Matter, 10, 23, 4955
- Jiang J. y Prausnitz J.M. (1999), "Equation of state for thermodynamic properties of chain fluids near-to and far-from the vapor-liquid critical region", J. Chem. Phys., 111, 5964-5994

- Jiuxun S., Lingcang C., Qiang W., Fuqian J. (2003), "Analytic equation of state for the exponential-six fluids based on the Ross variational perturbation theory", *Physica A* 326, 482–491
- Johnson J.K., (1996), "Perturbation Theory and Computer Simulations for Linear and Ring Model Polymers", *J. Chem. Phys.*, 104, 1729 – 1742
- Johnson J.K., Muller E.A. y Gubbins K.E. (1994), "Equation of state for Lennard-Jones chains", *J. Chem. Phys.* 98, 25, 6413-6419
- Johnson J.K., Zollweg J.A. y Gubbins K.E. (1993), "The Lennard-Jones equation of state revisited", *Molecular Physics*, 78, No. 3, 591
- Kadanoff L.P. (1966), "Scaling laws for Ising models near T_c ", *Physics*, 2, 263
- Kahl H. y Enders S. (2000), "Calculation of surface properties of pure fluids using density gradient theory and SAFT-EOS", *Fluid Phase Equilib.* 172, 27.
- Kalikhman V., Kost D. y Polishuk I. (2011), "Some Observations Regarding the SAFT-VR-Mie Equation of State", *The Open Thermodynamics Journal*, 5, (Suppl 1-M2) 18-28
- Kalos M.H. y Whitlock P.A. (2008), "*Monte Carlo Methods*", 2ª ed., John Wiley & Sons
- Kantor R. y Boublik T. (1988), "Monte Carlo study of the Kihara rod-like molecule system", *Czech. J. Phys.*, 38, 3, 221-328,
- Kantor R. y Boublik T. (1988), "Vapour liquid equilibria for pure fluids from perturbation theory of the Kihara molecule systems", *Ber Bunsenges. Phys. Chem.*, 92, 1123
- Kerle T., Klein J. y Binder K. (1996), "Evidence for Size Effects on Interfacial Widths in Confined Thin Films", *Phys. Rev. Lett.*, 77, 1318
- Kihara T. (1951), "The Second Virial Coefficient of Non-Spherical Molecules", *J. Phys. Soc. Japan*, 6, 289
- Kihara T. (1953), "On Isihara-Hayashida's Theory of the Second Virial Coefficient for Rigid Convex Molecules", *J. Phys. Soc. Japan*, 8, 686
- Kihara T. (1963), "Convex Molecules in Gaseous and Crystalline States", *Adv. Chem. Phys.*, 5, 147
- Kohler F., Marius W., Quirke N., Perram J.W., Hoheisel C. y Breitenfelder-Manske H. (1979), "Spherical reference systems for hard dumbbells, *Mol. Phys.*, 38, 6, 2057-2067
- Kolafa J., Labik S., Malijevsky A. (2002), "The bridge function of hard spheres by direct inversion of computer simulation data", *Mol. Phys.* 100, 2629
- Kraska T. y Gubbins K. E. (1996a), "Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equation of State. 1. Pure Alkanes, Alkanols, and Water", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 4727-4737
- Kraska T. y Gubbins K. E. (1996b), "Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equation of State. 2. Binary Mixtures of n-Alkanes, 1-Alkanols, and Water", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 4738-4746.
- Krasnov M.L., Kiselev A.I. y Makarenko G.I. (1973), "*Cálculo variacional: ejemplos y problemas*", Ed. Mir
- Kratzke H., Niepmann R., Spillner S., Kohler F., (1984), "Residual helmholtz energies of liquid benzene between 300 and 465 K and up to 60 MPa", *Fluid Phase Equilibria*, 16, 287
- Kumar B., Goldman S. y Smith W.R. (1986), "Toward optimizing the sphericalized reference state in molecular perturbation theory: The Lennard - Jones diatomic fluid", *J. Chem. Phys.* 84, 6383

BIBLIOGRAFÍA

- Kumar V. y Khanna K.N. (2004), "Statistical associating fluid theory-dimer of the solid phase of the peral-necklace model", *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 42, 688-692
- Kuss E. (1976), "PVT Data at High Pressures", *Ber. Dtsch. Ges. Mineraloelwiss. Kohlechem.*, 4510
- Lacasse M.-D., Grest G.S. y Levine A.J. (1998), "Capillary-Wave and Chain-Length Effects at Polymer/Polymer Interfaces", *Physical Review Letters*, 80, 2, 309-312
- Lafitte T., Bessieres D., Piñeiro M.M. y Daridon J.L. (2006), "Simultaneous estimation of phase behavior and second-derivative properties using the statistical associating fluid theory with variable range approach", *J. Chem. Phys.*, 124, 024509
- Landau L.D. y Lifshitz E. M (1969), "*Teoría de la elasticidad*", Curso de Física Teórica vol 7, Ed. Reverte
- Landau L.D. y Lifshitz E. M (1992), "*Teoría clásica de campos*", Curso de Física Teórica vol 2, Ed. Reverte
- Largo J.y Solana J.R. (2000), "A simplified perturbation theory for equilibrium properties of triangular-well fluids", *Physica A*, 284, 68-78
- Lebowitz J.L. (1964), "Exact Solution of Generalized Percus-Yevick Equation for a Mixture of Hard Spheres", *Physical Review* 133 pp. A895 - A899
- Lebowitz J.L. y Percus J.K. (1966), "Mean Spherical Model for Lattice Gases with Extended Hard Cores and Continuum Fluids", *Physical Review*, 144, 251-258
- Lee K. H., Lombardo M. and Sandler D. I. (1985), "The Generalized van der Waals Partition Function. II: Application to the Square-Well Fluid", *Fluid Phase Equilib.* 21, 177-196
- Lee K.H. y Sandler S.I. (1987), "The generalized van der Waals partition function. IV. Local composition models for mixtures of unequal size molecules", *Fluid Phase Equilibria*, 34: 113
- Lee R.J. y Chao K.C. (1987), "Coordination number and thermodynamics of square-well fluid mixtures", *Mol. Phys.*, 61: 1431
- Lemmon E.W., McLinden M.O. y Friend D.G., (2012), "*Thermophysical Properties of Fluid Systems*" en NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (datos obtenidos el 30 marzo 2012).
- Lemmon E.W., McLinden M.O., Friend D.G. (2003), "*Thermophysical properties of fluid system in NIST Chemistry WebBook*", NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD
- Li D., Yang B., Lin B., Meron M., Gebhardt J., Graber T. y Rice S.A. (2004), "Wavelength Dependence of Liquid-Vapor Interfacial Tension of Ga", *Phys. Rev. Lett.*, 92, 136102.
- Li J.-S. y Wilemski G. (2003), "Temperature dependence of droplet nucleation in a Yukawa fluid", *J. Chem. Phys.*, 118, 6
- Li Z. y Firoozabadi A. (2009), "Interfacial tensión of nonassociating pure substances and binary mixtures by density functional theory combined with Peng-Robinson equation of state", *J. Chem. Phys.*, 130, 154108
- Lisal M., Nezbeda I. y Vörtler H.L. (1999), "Fluid-solid boundary of the compressed EXP-6 fluids", *Fluid Phase Equilibria* 154, 49-54
- Llovel F., Valente E., Vilaseca O., Vega L.F. (2011), "Modeling Complex Associating Mixtures with [Cn-mim][Tf2N] Ionic Liquids: Predictions from the Soft-SAFT Equation", *J. Physical Chemistry*, 115, 4387 - 4398
- Lobo L.Q., McClure D.W. y Staveley L.A.K. (1981), "Thermodynamics of liquid mixtures of xenon and carbon tetrafluoride", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 2, 77, 425-440

- Lomba E. y Almarza N.G. (1994), "Role of the interaction range in the shaping of phase diagrams in simple fluids. The hard sphere Yukawa fluid as a case study", *J. Chem. Phys.*, 100, 11, 8367-8372
- Longuet-Higgins H.C. (1951), "The Statistical Thermodynamics of Multicomponent Systems", *Proc. R. Soc. Lond. A*, 205, 247 - 269
- Longuet-Higgins H.C. y Widom B. (1964), "A rigid sphere model for the melting of argon", *Mol. Phys.*, 8, 549
- Lonngi D.A. y del Río F. (1983), "Square well perturbation theory of fluids", *Mol. Phys.*, 48, 2, 293-313
- Lotfi, A., Vrabec. J. y Fischer, J., (1992), "Vapour liquid equilibria of the Lennard-Jones fluid from the NpT plus test particle method", *Mol. Phys.*, 76, 6, 1319-1333
- Löwen H. (2002), "Density functional theory of inhomogeneous classical fluids: recent developments and new perspectives", *J. Phys.: Condensed Matter* 14 11897-11906
- Luoma J. y Mueller C.R. (1965), "Inversion problem in molecular beam determinations of the intermolecular potential", *Discuss. Faraday Soc.*, 40, 45-52
- Lustig R. (1986). "A thermodynamic perturbation theory for non-linear multicentre. Lennard-Jones molecules with an anisotropic reference system", *Mol. Phys.*, 59, 2, 173
- Lustig R., (1987), "Application of thermodynamic perturbation theory to multicentre Lennard-Jones molecules. Results for CF₄, CCl₄, neo-C₅H₁₂ and SF₆ as tetrahedral and octahedral models", *Fluid Phase Equilibria*, 32, 117-137
- Lutsko J.F. (2007), "Density functional theory of inhomogeneous liquids. I. The liquid-vapor interface in Lennard-Jones fluids", *Journal of Chemical Physics* 127, 054701
- Lutsko J.F. (2008), "Density functional theory of inhomogeneous liquids. III. Liquid-vapor nucleation", *Journal of Chemical Physics* 129, 244501
- MacDowell L.G. y Bryk P. (2007), "Direct calculation of interfacial tensions from computer simulation: Results for freely jointed tangent hard sphere chains", *Phys. Rev. E* 75, 061609
- MacDowell L.G. y Vega C. (1998a), "The second virial coefficient of hard alkane models", *J. Chem. Phys.*, 109, 5670
- MacDowell L.G. y Vega C. (1998b), "Vapor-liquid equilibria of linear and branched alkanes from perturbation theory", *J. Chem. Phys.*, 109, 5681
- MacDowell L.G. y Virnau P. (2005), "El intrigante lazo de van der Waals", *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 2º época, enero-marzo 2005
- MacDowell L.G., (2000), "Termodinámica estadística de moléculas flexibles: teoría y simulación", tesis, Facultad de Ciencias Químicas, Univ. Complutense de Madrid.
- MacDowell L.G., Garzón B., Calero S. y Lago S. (1997), "Dynamical Properties and Transport Coefficients of Kihara Linear Fluids", *J. Chem. Phys.*, 106, 4753-4767
- MacDowell L.G., Müller M., Vega C. y Binder K. (2000), "Equation of State and Critical Behavior of Polymer Models: A quantitative Comparison between Wertheim's Thermodynamic Perturbation Theory and Computer Simulations", *J. Chem. Phys.*, 113, 419-433
- MacDowell L.G., Müller M., Vega C. y Binder K. (2000), "Equation of state and critical behavior of polymer models: A quantitative comparison between Wertheim's thermodynamic perturbation theory and computer simulations", *J. Chem. Phys.* 113, 419
- MacDowell L.G., Vega C. y Sanz E. (2001), *J. Chem. Phys.*, 115, 6220

BIBLIOGRAFÍA

- MacDowell L.G., Virnau P., Müller M. y Binder K. (2002), "Critical lines and phase coexistence in polymer solutions: a quantitative comparison between Wertheim's thermodynamic perturbation theory and computer simulations", J. Chem. Phys. 117, 6360
- MacDowell L.G. y Blas F.J. (2009), "Surface tension of fully flexible Lennard-Jones chains: Role of long-range corrections" J. Chem. Phys. 131, 074705
- Maitland G.C., Rugby M., Smith E.B. y Wakeham W.A. (1981), "Intermediate Forces". Ed. Clarendon Press, Oxford
- Malakhov A. O. y Brun E. B. (1992), "Multicomponent Hard-Sphere Heterochain Fluid: Equations of State in a Continuum Space", Macromol., 25, 6262
- Mansfield, K.F. y Theodorou, D.N. (1990), "Atomistic Simulation of a Glassy Polymer Surface", Macromolecules, 23, 4430 - 4445
- Mansfield, K.F. y Theodorou, D.N. (1991), "Atomistic simulation of a glassy polymer/graphite interface", Macromolecules, 24, 6283 - 6294
- Mansoori G.A, Carnahan N.F., Starling K.E. y Leland T.W. (1971), "Equilibrium Thermodynamic Properties of the Mixture of Hard Spheres", J. Chem. Phys. 54, 1523
- Mansoori, G.A. (1983), "Analytic VIM equation of state", Fluid Phase equilibria, 13, 153
- Mansoori, G.A., Candfield, F.B. (1969), "Variational approach to the equilibrium thermodynamic properties of simple liquids", J. Chem. Phys., 51, 4958
- Mansoori, G.A., Candfield, F.B. (1970), "Perturbation and Variational Approaches to the Equilibrium Thermodynamic Properties of Liquids and Phase Transitions", Ind. Eng. Chem., 62, 12
- Margenau H. y Kestner N.R. (1969), "Theory of Intermolecular Forces", Ed. Pergamon, New York
- Mason E.A., Monchick L. (1967), "Methods for the determination of intermolecular forces", Adv. Chem. Phys., 12, 329
- Mason E.A., Munn R.J. y Smith F.J. (1965), "Recent work on the determination of the intermolecular potential function", Discuss. Faraday Soc., 40, 27 - 34
- Mastny E.A. y de Pablo J.J. (2007), "Melting line of the Lennard-Jones system, infinite size, and full potential", Journal of Chemical Physics, 127, 10, 104504
- McCabe C. y Jackson G. (1999), "SAFT-VR modelling of the phase equilibrium of long-chain n-alkanes", Phys. Chem. Chem. Phys., 1, 2057
- McCabe C. y Kiselev S.B. (2004), "Application of Crossover Theory to the SAFT-VR Equation of State: SAFT-VRX for Pure Fluids", Ind. Eng. Chem. Res. 43, 2839
- McDonal I.R. y Singer K. (1967), "Machine Calculation of Thermodynamic Properties of a Simple Fluid at Supercritical Temperatures", J. Chem. Phys., 47, 4766
- McDonal I.R. y Singer K. (1969), "Examination of the Adequacy of the 12-6 Potential for Liquid Argon by Means of Monte Carlo Calculations", J. Chem. Phys., 50, 2308
- McQuarrie D.A. (2000) "Statistical Mechanics", University Science Books (también Harper & Row, New York, 1976)
- McQuarrie D.A. y Katz J.L. (1966) "High-Temperature Equation of State", Journal of Chemical Physics 44, 2393
- Mecke K.R. y Dietrich S. (1999), "Effective Hamiltonian for liquid-vapor interfaces", Phys. Rev. E, 59, 6766
- Mecke M., Winkelmann J. y Fischer J. (1997), "Molecular Dynamics Simulations of the Liquid-Vapor Interface: The Lennard-Jones Fluid", Journal of Chemical Physics, 107, 9264-9270

- Mecke M., Winkelmann J. y Fischer J. (1999), "Molecular dynamics simulation of the liquid-vapor interface: Binary mixtures of Lennard-Jones fluids", J. Chem. Phys. 110, 1188
- Mederos L., Navascués G., Tarazona P. y Chacón E. (1993), "Perturbation weighted-density approximation - the phase-diagram of a Lennard-Jones system", Physical Review E, 47, 6, 4284 – 4288
- Mederos L. y Navascués G. (1994), "Phase-diagram of the hard-sphere attractive-yukawa system", Journal Of Chemical Physics, 101, 11, 9841 – 9843
- Messiah A. (1975), "*Mecánica Cuántica*", Ed. Tecnos, Madrid
- Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.H. y Teller E., (1953), "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines", Journal of Chemical Physics 21 (6), 1087–1092.
- Mi J.G., Chen J., Gao G.H. y Fei, W.Y. (2001), "Equation of state extended from SAFT with improved results for non-polar fluids across the critical point", Fluid Phase Equilibria, 186, 165-184
- Mi J.G., Chen J., Gao G.H. y Fei, W.Y. (2002), "Equation of state extended from SAFT with improved results for polar fluids across the critical point", Fluid Phase Equilibria, 201, 295-307
- Michels A.J., DeGraff W. y Ten Seldam C.A. (1960), "Virial coefficients of hydrogen and deuterium at temperatures between -175°C and +150°C. Conclusions from the second virial coefficient with regards to the intermolecular potential", Physica, 26, 393 - 408
- Miyano Y. y Masuoka H., Fluid Phase Equilibria, (1984), "Equation of state based on the Weeks-Chandler-Andersen perturbation theory", 18, 131
- Mohan R., Rao P. y Babu S.V. (1986), "Equation of state calculations for CO₂, C₂H₄ and N₂ using perturbation theory. Effect of damping the quadrupole-quadrupole and induced-quadrupole series at small intermolecular separations", Fluid Phase Equilibria, 25, 171-193
- Monroy F. y Langevin D. (1998), "Direct Experimental Observation of the Crossover from Capillary to Elastic Surface Waves on Soft Gels", Phys. Rev. Lett., 81(15), 3167
- Monroy F., Muñoz M.G., Rubio J.E.F., Ortega F., Rubio R.G. (2002), "Capillary waves in ionic surfactant solutions: effects of the electrostatic adsorption barrier and analysis in terms of a new dispersion equation", J. Phys. Chem. B, 106, 5636-5644
- Mora S., Daillant J., Mecke K., Luzet D., Braslau A., Alba M. y Struth B. (2003), "X-Ray Synchrotron Study of Liquid-Vapor Interfaces at Short Length Scales: Effect of Long-Range Forces and Bending Energies", Phys. Rev. Lett., 90, 216101
- Morris W.O., Donohue M.D., Vimalchand P. (1987), "The perturbed-soft-chain theory: an equation of state on the Lennard-Jones potential", Fluid Phase Equilibria, 32, 103-115
- Mulero A. (2008), "Theory and Simulation of Hard-Sphere Fluids and Related Systems", Lect. Notes Phys. 753 (Springer, Berlin Heidelberg)
- Müller M. y MacDowell L.G. (2000), "Interface and Surface Properties of Polymer Solutions: Monte Carlo Simulations and Self-Consistent Field Theory", Macromolecules, 33, 3902 - 3923.
- Müller M. y MacDowell L.G. (2003) "Wetting of polymer liquids: Monte Carlo simulations and self-consistent field calculations", J. Phys. Condensed Matter, 2003, 15, R609 - 653
- Müller M., MacDowell L.G. (2000), "Interface and surface properties of short polymers in solution: Monte Carlo simulations and self-consistent field theory", Macromolecules, 33, 3902

BIBLIOGRAFÍA

- Müller M., MacDowell L.G., y Yethiraj A. (2003), "Short chains at surface and interfaces: a quantitative comparison between density functional theories and Monte Carlo simulations", J. Chem. Phys., 118, 2929-2940
- Munn R.J. (1964), "Interaction Potential of the Inert Gases. I", J. Chem. Phys., 40, 1439
- Munn R.J. y Smith F.J. (1965), "Interaction Potential of the Inert Gases. II", J. Chem. Phys., 43, 3998
- Muñoz M.G., Monroy F., Hernández P., Ortega F., Rubio R.G. y Langevin D. (2003), "Anomalous damping of the capillary waves at the air-water interface of a soluble triblock copolymer", Langmuir, 19, 2147-2154
- Myers A.L. y Prausnitz J.M. (1962), "Second virial coefficients and Kihara parameters for argon", Physica, 28, 303
- Nagle R.K., Saff E.B., Snider A.D. (2011), "*Fundamentals of differential equations*" Ed. Addison Wesley; 8 edition
- Napiorkowski M. y Dietrich S. (1993), "Structure of the effective Hamiltonian for liquid-vapor interfaces", Phys. Rev E, 47, 1836
- Nasrifar K. y Jalali F. (2003), "Equation of state for square-well fluids: development of a coordination number model", Fluid Phase Equilibria, 207, 167-181
- Nezbeda I. y Boublik T. (1978), "Monte Carlo study of hard spherocylinders", Colln. Czech. Chem. Commun. B, 28, 353
- Nezbeda I., Kolafa J. (1995), "The use of control quantities in computer simulation experiments: application to the exp-6 potential fluid", Mol. Simul., 14, 153-163
- Nezbeda I., Pavlicek J. y Labik S. (1979), "Thermodynamic properties of pure hard sphere, spherocylinder, and dumbbell fluids", Colln. Czech. Chem. Commun., 44, 3555
- Nicolas J.J., Gubbins K.E., Strett W.B. y Tildesley D. (1979), "Equation of state for the Lennard-Jones fluid", Mol. Phys., 37, 1429
- Nijmeijer M., Bakker A., Bruin C. y Sikkenk J. (1988), "A molecular dynamics simulation of the Lennard-Jones liquid-vapor interface", J. Chem. Phys. 89, 3789
- O'Connell J.P. y Prausnitz J.M. (1968), "Analytical potential models and the properties of noble gases", J. Phys. Chem., 72, 632
- Oliveira M.B., Marrucho I.M., Coutinho J.A.P., Queimada A.J. (2008), "Surface tension of chain molecules through a combination of the gradient theory with the CPA EoS", Fluid Phase Equilibria, 267, 1, 83 - 91
- Ornstein L.S. y Zernike F. (1914), "Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance", Proc. Acad. Sci. (Amsterdam) 17, 793 -806
- Palanco J.M.G. (2005), "*Ecuaciones de estado para fluidos moleculares simples: un estudio comparativo*", Memoria de la D.E.A., Fac. Ciencias Químicas, Univ. Complutense de Madrid.
- Palanco J.M.G., Rubio R.G., Díaz Peña M. (1987), "Perturbed hard-core equations of state for fluids", Materials Chemistry and Physics, 18, 325 -342.
- Pamies J.C., Vega L.F. (2001), "Vapor-Liquid Equilibria and Critical Behavior of Heavy n-Alkanes Using Transferable Parameters from the Soft-SAFT Equation of State", Ind. Eng. Chem. Res., 40, 2532
- Pan C. y Radosz M. (1998), "Copolymer SAFT Modeling of Phase Behavior in Hydrocarbon-Chain Solutions: Alkane Oligomers, Polyethylene, Poly ethylene-co-olefin-1., Polystyrene, and Poly ethylene-co-styrene", Ind. Eng. Chem. Res., 37, 3169
- Pan C. y Radosz M. (1999), "SAFT Modeling of Solid-Liquid Equilibria in Naphthalene, Normal-Alkane and Polyethylene Solutions," Fluid Phase Equilib., 155, 4453

- Parola A. y Reatto L. (1985), "Hierarchical reference theory of fluids and the critical point", Phys. Rev. A 31, 3309
- Parola A. y Reatto L. (1995), "Liquid state theories and critical phenomena", Adv. Phys. 44, 211
- Percus J.K. y Yevick G.J., "Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates", Phys. Rev. 110, 1-13 (1958)
- Peters C.J., Lichtenthaler R.N. (1983), "The non-analytical statistical mechanical virial equation of state to calculate fluid phase equilibria", Fluid Phase Equilibria, 13, 77-89
- Poling, B.E., Thomson, G.H., Friend, D.G., Rowley, R.L., Wilding, W.V., (2008), "*Perry's Chemical Engineers' Handbook. Section 2: Physical and Chemical Data*", 8ª edición, McGraw-Hill eBooks, U.S.A.
- Ponce L., Renon H., (1976), "Analytical equation for the Helmholtz free energy of a pure fluid, using the perturbation theory and a square well potential", J. Chem. Phys., 64, 2
- Pople, J.A. (1954a), "The Statistical Mechanics of Assemblies of Axially Symmetric Molecules. I. General Theory", Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 221, 1147, 498 - 507
- Pople, J.A. (1954b), "The Statistical Mechanics of Assemblies of Axially Symmetric Molecules. II. Second Virial Coefficients", Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 221, 1147, 508 - 516
- Prausnitz J.M., Lichtenthaler A.N. y de Azevedo E.G., "*Termodinámica molecular de los equilibrios de fase*", Prentice Hall, 3ª Ed, Madrid, 2000.
- Prausnitz J.M. y Keeler R.N. (1961), "Application of the Kihara potential to high pressure phase equilibria", AIChE J., 7, 399
- Prausnitz J.M. y Myers A.L. (1963), "Kihara parameters and second virial coefficients for cryogenic fluids and their mixtures", AIChE J., 9, 5
- Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T. y Flannery B.P. (1992), "*Numerical Recipes*", Ed. Cambridge University Press, 2ª edición, Cambridge
- Prigogine I. (1957), "*The molecular theory of solutions*", North-Holland, Amsterdam
- Qin R.S. y Bhadeshia H.K. (2010), "Phase field method", Materials Science and Technology, 26, 7, 803-811
- Queimada A.J., Miqueu C., Marrucho I.M., Kontogeorgis G.M. y Coutinho J.A.P. (2005), "Modeling vapor-liquid interfaces with the gradient theory in combination with the CPA equation of state", Fluid Phase Equilib. 228 - 229, 479
- Rahman A. (1964), "Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon", Phys. Rev., 136, A405-A411
- Rascón C., Mederos L. y Navascués G. (1996), "Perturbation theory for classical solids", Physical Review Letters, 77, 11, 2249 - 2252
- Rascón C., Navascués G. y Mederos L. (1995), "Phase-transitions in systems with extremely short-ranged attractions: a density-functional theory", Physical Review B, 51, 21, 14899 - 14906
- Reed T.M. y Gubbins K.E., (1973), "*Applied Statistical Mechanics. Thermodynamic and transport properties of fluids*", Ed. Butterworth-Heinemann Reprint Series in Chemical Engineering, USA
- Reiner A. y Kahl G. (2002a), "Implementation of the hierarchical reference theory for simple one-component fluids", Phys. Rev. E 65, 046701

BIBLIOGRAFÍA

- Reiner A. y Kahl G. (2002b), "The Hierarchical Reference Theory as applied to square well fluids of variable range", J. Chem. Phys. 117, 4925-4935
- Reiss H., Frisch H.L. y Lebowitz J.L. (1959), "Statistical Mechanics of Rigid Spheres", J. Chem. Phys. 31, 369
- Rosenbluth M.N. y Rosenbluth A.W. (1955), "Monte Carlo Calculation of the Average Extension of Molecular Chains", J. Chem. Phys. 23(2), 356
- Rosenfeld Y. (1989), "Free-energy model for the inhomogeneous hard-sphere fluid mixture and density-functional theory of freezing", Phys. Rev. Lett. 63, 980
- Rosenfeld Y., Levesque D. y Weis J.J. (1990), "Free-energy model for the inhomogeneous hard-sphere fluid mixture: Triplet and higher-order direct correlation functions in dense fluids", J. Chem. Phys. 92, 6818
- Ross M. (1979), "A high-density fluid-perturbation theory based on an inverse 12th-power hard-sphere reference system", J. Chem. Phys. 71, 1567
- Rowlinson J.S. (1954), "The equilibrium properties of assemblies of non-spherical molecules", Trans. Faraday Soc., 50, 647-656
- Rowlinson J.S. (1955), "The reduced equation of state", Trans. Faraday Soc., 51, 1317 – 1326
- Rowlinson J.S. (1964), "The statistical mechanics of systems with steep intermolecular potentials", Mol. Phys., 8, 107
- Rowlinson J.S. (1988). "van der Waals and the physics of liquids", en "On the continuity of the gaseous and liquid states", (3. Lebowitz, editor), North-Holland, Amsterdam, vol. XIV de "Studies in statistical mechanics", introducción a la edición en inglés de la tesis doctoral de van der Waals.
- Rowlinson J.S. y Widom B (2003), "*Molecular Theory of Capillarity*", Ed. Dover Books (originalmente Oxford University Press 1982)
- Rowlinson J.S. y Watson I.D. (1969), "The prediction of the thermodynamic properties of fluids and fluid mixtures-I The principle of corresponding states and its extensions", Chem. Eng. Sci., 24, 1565 - 1574
- Rubio R.G. y Ortega F. (2000), "Critical behaviour of complex systems", J. Phys.: Condens. Matter, 12, A459 - A463
- Rubio R.G., Zollweg J.A., Palanco J.M.G., Calado J.C.G., Millar J. y Streett W.B. (1991), "Thermodynamic properties of simple molecular fluids: tetrafluoromethane and trifluoromethane", Journal of Chemical and Engineering Data, 36, 2, 171-184
- Sadowski G. (1998), "A square-well based equation of state taking into account the connectivity in chain molecules", Fluid Phase Equilibria, 149, 1, 75 – 89
- Sadus R.J. (1995), "Equations of State for Hard-Sphere Chains", J. Phys. Chem., 99, 12363
- Sampayo J.G., Blas F.J., de Miguel E., Müller E.A. y Jackson G. (2010), "Monte Carlo simulations of the liquid-vapor interface of Lennard-Jones diatomics for the direct determination of the interfacial tension using the test-area method", J. Chem. Eng. Data, 55, 4306 - 4314
- Sanyal M., Sinha S., Huang K. y Ocko B. (1991), "X-ray-scattering study of capillary-wave fluctuations at a liquid surface", Phys. Rev. Lett., 66, 628
- Scherble J., Stark B. and Stühn B., Kressler J., Budde H. and Höring S., Schubert D.W., Simon P. and Stamm M. (1999), "Comparison of Interfacial Width of Block Copolymers of d8-Poly(methyl methacrylate) with Various Poly(n-alkyl methacrylate)s and the Respective Homopolymer Pairs as Measured by Neutron Reflection", Macromolecules, 32, 1859-1864
- Schmid F. y Binder K. (1992), "Rough interfaces in a bcc-based binary alloy", Phys. Rev. B 46, 13553

- Schmidt R. y Wagner W. (1985), "A new form of the equation of state for pure substances and its application to oxygen", *Fluid Phase Equilibria*, 19, 175 - 200
- Seber, G.A.F. y Wild, C.J. (1989), "*Nonlinear Regression*". Ed. John Wiley and Sons, New York.
- Sengers J.V. y van Leeuwen J.M.J. (1989), "Capillary waves of a vapor-liquid interface near the critical temperature", *Phys. Rev. A*, 39, 6346
- Sengers J.V., Kayser R.F., Peters C.J. y White H.J. (2000), "Equations of state for fluids and fluid mixtures, Part I y II", IUPAC Commission on Thermodynamics. Elsevier Science S.V., Amsterdam
- Sferrazza M. et al. (1997), "Evidence for Capillary Waves at Immiscible Polymer/Polymer Interfaces", *Phys. Rev. Lett.*, 78, 3693
- Shukla K. P. y Chapman W. G. (1997), "SAFT Equation of State for Fluid Mixtures of Hard Chain Copolymers", *Mol. Phys.*, 91, 1075
- Shull K.R., Mayes A.M. y Russell T.P. (1993), "Interfacial phase transitions in block copolymer/homopolymer blends", *Macromolecules*, 26, 3929.
- Sides S.W., Grest G.S. y Lacasse M.-D. (1999), "Capillary waves at liquid-vapor interfaces: A molecular dynamics simulation", *Physical Review E*, 60, 6
- Smith W.R., Nezbeda I. (1983), "*The Reference Average Mayer-Function (RAM) Perturbation Theory for Molecular Fluids*", Capítulo 11 de "*Molecular-Based Study of Fluids*", Ed. J. M. Haile y G. A. Mansoori, pp 235 – 279
- Smith W.R., Nezbeda I., Melnyk T.W. y Fitts D.D. (1978), "Reference system selection and average Mayer-function perturbation theory for molecular fluids", *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 66, 130 - 137
- Sokolov A.A., Ternov I.M., Zhukovski V.C., Borisov A.V. (1989), "*Electrodinámica cuántica*", Ed. Mir
- Song Y., Lambert S. M. y Prausnitz J. M. (1994a), "A Perturbed Hard-Sphere-Chain Equation of State for Normal Fluids and Polymers", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 1047
- Song Y., Lambert S. M. y Prausnitz J. M. (1994b), "Liquid-Liquid Phase Diagrams for Binary Polymer Solutions from a Perturbed Hard-Sphere-Chain Equation of State", *Chem. Eng. Sci.*, 49, 2765
- Souza E. y Ben-Amotz D. (1993), "Optimized perturbed hard sphere expressions for the structure and thermodynamics of Lennard-Jones fluids", *Mol. Phys.*, 78, 137
- Spiegel M. (2005), "*Manual de fórmulas y tablas de Matemática aplicada*", Ed. McGraw-Hill Interamericana de España S.L.; 3ª edición, México
- Stafford C.M., Russell T.P. y McCarthy T.J. (1999), "Expansion of Polystyrene Using Supercritical Carbon Dioxide: Effects of Molecular Weight, Polydispersity, and Low Molecular Weight Components", *Macromolecules*, 32, 7610 - 7616
- Stecki J. (1998), "Extended capillary wave theory and the ellipsometric coefficient", *J. Chem. Phys.*, 109, 5002
- Stecki J. (2001), "Correlations in Interfaces with Surfactants", *Int. J. Thermophys.*, 22, 175
- Stell G., Rasaiah J.C. y Narang H. (1972), "Thermodynamic Perturbation Theory for Simple Polar Fluids. I", *Molecular Physics*, 23, 393 – 406
- Stell G., Rasaiah J.C. y Narang H. (1974), "Thermodynamic Perturbation Theory for Simple Polar Fluids. II", *Molecular Physics*, 27, 1393 -1414
- Stoll J., Vrabec J., Hasse H. (2003), "Comprehensive study of the vapour-liquid equilibria of the pure two-centre Lennard-Jones plus pointdipole fluid", *Fluid Phase Equilibria*, 209, 29 - 53

BIBLIOGRAFÍA

- Stone, A. J. (1996), "*The Theory of Intermolecular Forces*", Clarendon Press, Oxford
- Straty, G.C., Ball, M.J. and Bruno, T.J. (1987), "PVT measurements on benzene at temperatures to 723 K", J. Chem. Eng. Data 32, 163
- Strobridge T.R. (1963), "The Thermodynamic Properties of Nitrogen from 6 to 300 K between 0.1 and 200 Atmospheres", Natt. Bur. Stand. (USA). Tech. Note 129 A
- Sullivan D.E. (1982), "Statistical mechanics of a nonuniform fluid with long-range attractions", Phys. Rev. A, 25, 1669
- Talanquer V. y Oxtoby D.W. (1994), "Dynamical density functional theory of gas-liquid nucleation", J. Chem. Phys. 100 (7), 5190-5200
- Tang K.T. y Toennies J.P. (1984), "An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients", J. Chem. Phys., 80, 3726.
- Tang Y. (1998), "Outside and inside the critical region of the Lennard-Jones fluid", J. Chem. Phys., 109, 5935-5944
- Tang Y. (2002), "A SAFT model for associating Lennard-Jones chain mixtures", Mol Phys 100(7):1033 - 1047
- Tang Y. (2002), "Role of the Barker-Henderson diameter in thermodynamics", J. Chem. Phys., 116, 15, 6694-6700
- Tang Y. (2003), "On the first-order mean spherical approximation", J. Chem. Phys., 118, 4140 - 4148
- Tang Y. (2005), "First-order mean-spherical approximation for interfacial phenomena: a unified method from bulk-phase equilibria study", Journal of Chemical Physics, 123, 204704
- Tang Y. (2007), "Erratum: First-order mean-spherical approximation for interfacial phenomena: a unified method from bulk-phase equilibria study [J. Chem. Phys. 123, 204704, 2005]", Journal of Chemical Physics, 126, 249901
- Tang Y. y Lu B. C.-Y. (1993), "A new solution of the Ornstein-Zernike equation from the perturbation theory". J. Chem.Phys., 99, 9828-9835.
- Tang Y. y Lu B. C.-Y. (1996), "Direct calculation of radial distribution function for hard-sphere chains", J. Chem. Phys., 105, 18, 8262 – 8265
- Tang Y. y Lu B. C.-Y. (1997a), "Analytical description of the Lennard-Jones fluid and its application". AIChE. Journal, 43, 2215-2226.
- Tang Y. y Lu B. C.-Y. (1997b), "Analytical representation of the radial distribution function for classical fluids". Mol. Phys., 90, 215-224.
- Tang Y. y Lu B.C.-Y. (1998), "Analytical equation of state for Lennard-Jones mixtures", Fluid Phase Equilibria, 146, 73
- Tang Y. y Lu B.C.-Y. (2000), "A study of associating Lennard-Jones chains by a new reference radial distribution function", Fluid Phase equilibria, 171, 27-44,
- Tang Y. y Lu B.C.Y. (2001), "On the mean spherical approximation for the Lennard-Jones fluid", Fluid Phase Equilibria, 190, 149
- Tang Y. y Wu J. (2003), "A density-functional theory for bulk and inhomogeneous Lennard-Jones fluids from the energy route", Journal of Chemical Physics, 119, 14
- Tang Y. y Wu J. (2004), "Modeling inhomogeneous van der Waals fluids using an analytical direct correlation function", Physical Review E, 70, 011201
- Tang Y., Tong Z., Lu B.C.-Y. (1997), "Analytical equation of state based on the Ornstein-Zernike equation", Fluid Phase equilibria, 134, 21-42

- Tang Y. y Lu B. C.-Y. (2001). "On the mean spherical approximation for the Lennard-Jones fluid", *Fluid Phase Equilibria*, 190, 149-158
- Tang Y., Wang Z. y Lu B.C.-Y. (2001), "Thermodynamic calculations of linear chain molecules using a SAFT model", *Mol. Phys.*, 99, 65 - 76
- Taravillo M., Baonza V.G., Núñez J. y Cáceres M. (1996), "Simple equation of state for solids under compression", *Phys. Rev. B*, 54, 7034 - 7045
- Taravillo M., Baonza V.G., Rubio J.E.F., Núñez J. y Cáceres M. (2002), "The temperature dependence of the equation of state at high pressures revisited: a universal model for solids", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63, 9, 1705 - 1715
- Tarazona P. y Chacón E. (2004), "Monte Carlo intrinsic surfaces and density profiles for liquid surfaces", *Physical Review B*, 70, 235407
- Tarazona P. y Navascués G. (1982), "A perturbation-variational theory for molecular fluid interphases", *Mol. Phys.* 47 145
- Tau M., Parola A., Pini D. y Reatto L. (1995), "Differential theory of fluids below the critical temperature: Study of the Lennard-Jones fluid and of a model of C60", *Phys. Rev. E*, 52, 2644
- Tavares F.W., Chang J., Sandler S.I. (1997), "A completely analytic equation of state for the square-well Chain fluid of variable well width", *Fluid Phase equilibria*, 140, 129-143
- Teixeira P.I. y Telo da Gama M.M. (1991), "Density functional theory for the interfacial properties of a dipolar fluid", *Journal of Physics: Condensed Matter* 3, 111
- ten Wolde P.R. y Frenkel D. (1997), "Enhancement of protein crystal nucleation by critical density fluctuations", *Science*, 277, 1975-1978
- Thompson S.M. Gubbins K.E. y Haile J.M. (1981), "Orientational structure at a vapor-liquid interface: Effect of electrostatic forces", *J. Chem. Phys.* 75, 1325
- Tidswell I., Rabedeau T., Pershan P. y Kosowsky S. (1991), "Complete wetting of a rough surface: An x-ray study", *Phys. Rev. Lett.*, 66, 2108
- Tijonov A.N. y Samarsky A. (1980), "*Ecuaciones de la Física matemática*", Ed. Mir, 3ª edición
- Tolan M., Seeck O.H., Schlomka J.-P., Press W., Wang J., Sinha S. K., Li Z., Rafailovich M.H. y Sokolov J. (1998), "Evidence for Capillary Waves on Dewetted Polymer Film Surfaces: A Combined X-ray and Atomic Force Microscopy Study", *Phys. Rev. Lett.*, 81, 2731
- Tsai J.-C., Chen Y.-P. (2001), "Development of an equation of state for the square-well chain molecules of variable well width based on a modified coordination number model", *Fluid Phase equilibria*, 187-188, 39-59
- Twu C.H., (1987), "A rotational equation of state for normal paraffins", *Fluid Phase Equilibria*, 33, 91-108
- van Brunt B., (2004), "*The calculus of variations*", Ed. Springer, New York
- van der Waals J.D. (1873), "*Thesis Dissertation: On the Continuity of the Gaseous and Liquid State*", (trad. del original en holandés). Universidad de Leiden, Holanda
- van der Waals J.D. (1894), "Thermodynamische theorie der capillariteit in de onderstelling van continue dichtheidsverandering", *Z. Phys. Chem.* 13, 657; reedición en *J. Stat. Phys.* 20, 197, (1979), "The thermodynamic theory of capillarity under the hypothesis of a continuous variation of density" by J.S. Rowlinson

BIBLIOGRAFÍA

- van Leeuwen J.M.J. y Sengers J.V. (1989), "Capillary waves of a vapor-liquid interface in a gravitational field very close to the critical temperature", *Physica A*, 157, 839
- Vega C. y Lago S. (1991a), "Perturbation theory of angular molecules interacting through the Kihara potential", *J. Chem. Phys.*, 94, 310
- Vega C. y Lago S. (1991b), "Improved perturbation theory of Kihara fluids", *Chem. Phys. Letters*, 185, 5, 516-521
- Vega C., Lago S., Garzón B. (1994), "Virial coefficients and equation of state of hard alkane models", *J. Chem. Phys.*, 100, 2182
- Vega C., Lago, S., de Miguel, E. y Rull, L. (1992), "Liquid-vapor equilibria of linear Kihara molecules", *Journal of Chemical Physics*, 96, 7431-7437
- Vega C., MacDowell L.G. (2000), "Critical temperature of infinitely long chains from Wertheim's perturbation theory", *Mol. Phys.*, 98, 1295
- Vega C. y MacDowell L.G. (2001), "Extending Wertheim's perturbation theory to the solid phase: The freezing of the pearl-necklace model", *J. Chem. Phys.* 114, 10411
- Vega L.F., Vilaseca O., Llovel F., Andreu J.S. (2010), "Modeling ionic liquids and the solubility of gases in them: Recent advances and perspectives", *Fluid Phase Equilibria*, 294, 1 - 2, 15 - 30
- Vega, C. and Frenkel D. (1989), "Monte Carlo study of rod like molecules. A test of perturbation theory for the Kihara model", *Molec.Phys.*, 67, 633-650
- Vega, C. y Lago, S. (1990), "Molecular dynamics study of propane using two simple potential models", *J.Chem.Phys.*, 93, 8171-8179
- Vega, C. y de Miguel E. (2007), "Surface tension of the most popular models of water using the test area simulation method", *J. Chem. Phys.* 126, 154707
- Vera J.H., Prausnitz J.M. (1972), "Generalized van der Waals theory for dense fluids", *Chem. Eng. J.*, 3, 1 - 13
- Vesely, F.J. (1982), "Angular Monte Carlo integration using quaternion parameters: a spherical reference potential for CCl_4 ", *Journal of Computational Physics*, 47, 2, 291 -296
- Vimalchand P. y Donohue M.D. (1985), "Thermodynamics of Quadrupolar Molecules: The Perturbed-Anisotropic Chain Theory", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 24, 246
- Vimalchand P., Celmins I.C. y Donohue M.D. (1986), "VLE calculations for mixtures containing multipolar compounds using the perturbed anisotropic chain theory", *AIChE J.*, 32, 1735
- Vineyard G.H. (1958), "Scattering of Slow Neutrons by a Liquid", *Phys. Rev.*, 110, 999-1010
- Vink R.L.C. y Horbach J. (2004), "Critical behaviour and interfacial fluctuations in a phase-separating model colloid-polymer mixture: grand canonical Monte Carlo simulations", *J. Phys.: Condens. Matter*, 16, S3807
- Vink R.L.C., Horbach J. y Binder K. (2005), "Capillary waves in a colloid - polymer interface", *J. Chem. Phys.* 122, 134905
- Vörtler H.L., Nezbeda I., Lisal M. (1997), "The Exp-6 potential fluid at very high pressures. Computer simulations and theory", *Mol. Phys.* 92, 813-824
- Wallas S.M. (1985), "*Phase Equilibria in Chemical Engineering*", Butterworth Publishers, Boston
- Weeks J.D., Chandler D. y Andersen H.C. (1971), "Role of repulsive forces in forming the equilibrium structure of simple liquids", *J. Chem. Phys.*, 54, 5237 - 5247

- Wei Y.-S. y Sadus R.J. (2000), "Journal Review. Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria", AIChE Journal January, 46, 1
- Weinberg S. (1995), "*The Quantum Theory of Fields (Vol. 1)*", Cambridge University Press; 1ª edición
- Weinberg S. (2000), "La unificación de la física", Investigación y Ciencia, 280, enero
- Werner A., Müller M., Schmid F. y Binder K. (1999), "Effect of long-range forces on the interfacial profiles in thin binary polymer films", J. Chem. Phys., 110, 1221
- Werner A., Schmid F., Müller M. y Binder K. (1997), "Anomalous size-dependence of interfacial profiles between coexisting phases of polymer mixtures in thin-film geometry: A Monte Carlo simulation", J. Chem. Phys., 107, 8175
- Werner A., Schmid F., Müller M. y Binder K. (1999), "Intrinsic profiles and capillary waves at homopolymer interfaces: A Monte Carlo study", Phys. Rev. E, 59, 728
- Wertheim M.S. (1964), "Analytic Solution of the Percus-Yevick Equation", Journal of Mathematical Physics, 5 pp. 643-651
- Wertheim M.S. (1984a), "Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics". J. Stat. Phys. 35, 19 - 34.
- Wertheim M.S. (1984b), "Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations". J. Stat. Phys., 35, 35 - 47.
- Wertheim M.S. (1986a), "Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites". J. Stat. Phys., 42, 459 - 476.
- Wertheim M.S. (1986b), "Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization". J. Stat. Phys., 42, 477 - 492.
- Wertheim M.S. (1987), "Thermodynamic perturbation theory of polymerization", J. Chem. Phys., 87, 7323-7331
- White J.A. (2000), "Global renormalization calculations compared with simulations for Lennard-Jones fluid", J. Chem. Phys., 112, 3236-3244
- Widom B. (1965), "Surface Tension and Molecular Correlations near the Critical Point", J. Chem. Phys. 43, 3898
- Wilson K.G. (1971), "Renormalization Group and Critical Phenomena", Phys. Rev. B4, 3174-3183
- Wilson K.G. y Kogut J. (1974), "The renormalization group and the ϵ expansion", Phys. Rep. 12, 75
- Winkelman J. (2001), "The liquid-vapour interface of pure fluids and mixtures: application of computer simulation and density functional theory", J. Phys.: Condens. Matter 13, 4739
- Wood W.W. (1967), "Monte Carlo Calculations for Hard Disks in the Isothermal-Isobaric Ensemble" J. Chem. Phys, 48, 415 - 434
- Wood W.W. (1970), "NpT - Ensemble Monte Carlo Calculations for the Hard-Disk Fluid", J. Chem. Phys, 52,, 729 -
- Yelash L.V., Kraska T. (1999a), "Statistical associating fluid theory for chains of attractive hard-spheres: Optimized equations of state", Phys. Chem. Chem. Phys., 1, 2449
- Yelash L.V., Kraska T. (1999b), "The global phase behaviour of binary mixtures of chain molecules: theory and application", Phys. Chem. Chem. Phys., 1, 4315

BIBLIOGRAFÍA

- Yelash L.V., Kraska T., Imre A.R., Rzoska S.J. (2003), "Apparent exponents for the chain length dependence of the volume fraction in critical polymer solutions", J. Chem. Phys., 118, 6110
- Yeom M.S., Chang J. y Kim H. (2002), "Equation of state based on the thermodynamic perturbation theory of sequential polymerization for associating molecules and polymers", Fluid Phase Equilibria, 194 - 197, 579 - 586
- You F.-Q., Yu Y.-X. y Gao G.-H. (2005), "Structure of Inhomogeneous Attractive and Repulsive Hard-Core Yukawa Fluid: Grand Canonical Monte Carlo Simulation and Density Functional Theory Study", J. Phys. Chem. B, 109, 3512-3518
- Yu Y.-X., You F.-Q., Tang Y., Gao G.-H. y Li Y.-G. (2006), "Structure and Adsorption of A Hard-Core Multi-Yukawa Fluid Confined in A Slitlike Pore: Grand Canonical Monte Carlo Simulation and Density Functional Study", J. Phys. Chem. B, 110, 334-341
- Yuste S.B. y Santos A. (1994), "A model for the structure of square-well fluids", J. Chem. Phys., 101, 2355
- Zhang B.-J. (1999), "Calculating thermodynamic properties from perturbation theory I. An analytic representation of square-well potential hard-sphere perturbation theory", Fluid Phase Equilibria 154, 1-10
- Zhou S. (2001a), "Density Functional Theory Based on the Universality Principle and Third-Order Expansion Approximation for Adhesive Hard-Sphere Fluid near Surfaces", J. Phys. Chem. B, 105, 10360
- Zhou S. (2001b), "A method to incorporate the radial distribution function of bulk fluid into the density functional approximation", J. Chem. Phys., 115, 2212
- Zhou S. (2002), "Formally 'exact' first-order Taylor series expansion for density functional theory", New Journal of Physics, 4, 36.1-36.8
- Zhou, Y. y Stell, G., (1992). "Chemical association in simple models of molecular and ionic fluids. III. the cavity function". J. Chem. Phys., 96, 1507 - 1515.
- Zwanzig R. (1954), "High-Temperature Equation of State by a Perturbation Method. I. Nonpolar Gases", J. Chem. Phys., 22, 1420.